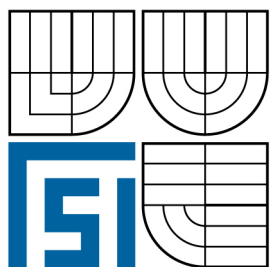


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

HODNOCENÍ KOROZE U VYBRANÝCH TYPŮ HLINÍKOVÝCH SLITIN PRO LETECKÝ PRŮMYSL

EVALUATION OF CORROSION ON SELECTED ALUMINIUM ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. PAVEL SKÝBA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. BOHUMIL PACAL, CSc.

BRNO 2010

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Pavel Skýba

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Hodnocení koroze u vybraných typů hliníkových slitin pro letecký průmysl

v anglickém jazyce:

Evaluation of corrosion on selected aluminium alloys

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Provést studii korozního napadení dvou typů hliníkových slitin v prostředí solné mlhy, vyhodnotit druhy korozního napadení a stanovit korozní odolnost.

Cíle diplomové práce:

Provést popis vybraných Al slitin - charakteristika, chemické složení, tepelné zpracování, struktura a vlastnosti.

Popsat používané protikorozní ochrany.

Charakterizovat působení korozního prostředí na vybrané slitiny.

Provést zkoušky v korozní komoře.

Vyhodnotit vzorky po korozním napadení.

Seznam odborné literatury:

- [1] MICHNA, Š a kol.: Encyklopedie hliníku, ADIN, s.r.o.Prešov 2005, ISBN 80-89041-88-4
- [2] Roberge, P. R.: Handbook of Corrosion Engineering, McGraw/Hill, NY, 1999
- [3] Černý, M a kol.: Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů, SNTL Praha 1984
- [4] Bartoníček, R. aj.: Koroze a protikorozní ochrana kovů, Akademia Praha, 1966
- [5] HRUBÝ, V., TULKA, J. : Koroze a ochrana materiálů. Brno, Vojenská akademie Brno, 1997. 140 s.
- [6] ČSN EN ISO 9227 (03 8132): Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou. Praha, Český normalizační institut, 2007. 24 s.

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Bohumil Pacal, CSc.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2009/10.

V Brně, dne 20.11.2009

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřená na hodnocení koroze hliníkových slitin typu AlCu4Mg1 tvaru úhelník a plech, který je opatřen vrstvou hliníku o čistotě 99,5%.

Teoretická část se věnuje charakteristice hliníku, rozdělení hliníkových slitin, jejich značení a vlivu přísadových prvků na Al slitiny. V následující kapitole je obecně popsána koroze kovů, její rozdělení z hlediska způsobu napadení, mechanismů koroze, vlivů korozního prostředí, volba protikorozní ochrany apod. Hlavní část se zabývá korozi hliníku. Pozornost je věnována vlivu přísad na korozní odolnost Al slitin, způsobu korozního napadení, vlivu korozního prostředí a také protikorozní ochraně Al slitin. Další kapitola se zabývá korozními zkouškami v umělých atmosférách a poslední kapitola popisuje metodiku hodnocení koroze.

V úvodu experimentální části jsou uvedeny použité materiály a vzorky pro experimenty. Poté je práce věnována přehledu a popisu použitých metod pro experimentální účely. V další kapitole jsou uvedeny průběhy a výsledky experimentů z pozorování a měření. Náplň této kapitoly tvoří metalografické rozbory použitých vzorků Al slitiny ve výchozím stavu a po korozním napadení. Hlavní část je věnována zjišťování závislosti korozní rychlosti na čase u jednotlivých vzorků Al slitin po expozici v klimatické komoře a korozní komoře se solnou mlhou.

KLÍČOVÁ SLOVA

Slitina hliníku, technologie tváření, koroze, korozní rychlost, mechanismus.

ABSTRACT

The thesis focuses on the corrosion research of AlCu4Mg1 aluminium alloys of square shape and sheet metal coated in 99.5% aluminium.

The theoretical part deals with the characteristics of aluminium, the classification and naming of aluminium alloys and the impact of admixtures on aluminium alloys. In the following chapter a general introduction to metal corrosion, its differentiation according to the type of corrosion attack, mechanisms of corrosion, the impact of corrosive environment, according to the choice of anti-corrosion protection, etc. is given. The main part is devoted to the corrosion of aluminium with a special importance of the impact of admixtures on aluminium alloys, the types of corrosion attack, the impact of corrosive environment as well as of the anti-corrosion protection of aluminium alloys. The corrosion tests in controlled atmosphere are considered in the next chapter, while the last one deals with the evaluation methodology of the process of corrosion.

At the beginning of the experimental part all the used samples and materials are introduced. The thesis continues then with an overview and a description of the methods used for experiments. The measurement procedure and the results of the experiments are presented in the following chapter that focuses on the metallographic analysis of the aluminium alloy samples before the experiment and after the corrosion attack. The main part of the chapter deals with the dependence of corrosion speed of the individual aluminium alloy samples on time after being exposed in the climate chamber and the salt fog chamber.

KEYWORDS

Aluminum alloy, technology of moulding, corrosion, corrosion rate, mechanism.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

SKÝBA, P. *Hodnocení koroze u vybraných typů hliníkových slitin pro letecký průmysl*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 84 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Bohumil Pacal, CSc

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma, „Hodnocení koroze u vybraných typů hliníkových slitin pro letecký průmysl“, vypracoval samostatně s použitím literatury a informačních zdrojů uvedených v příloženém seznamu.

V Brně dne.....

.....
Pavel Skýba

Poděkování

Děkuji tímto mému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Bohumilu Pacalovi, CSc. za vhodné a užitečné návrhy i připomínky, které mi v průběhu zpracování mé práce poskytoval.

Také bych chtěl poděkovat Ing. Anetě Němcové, Ing. Pavlu Doležalovi, Ph.D., Ing. Pavlu Gejdošovi a Ing. Martinu Zmrzlému, Ph.D. za jejich rady a pomoc při vykonávání experimentů a také všem ostatním pracovníkům ÚMVI FSI VUT v Brně, kteří se rovněž zasloužili o tvorbu mých experimentů.

OBSAH

1. ÚVOD.....	3
2. HLINÍK A JEHO SLITINY	6
2.1 Vlastnosti čistého hliníku.....	6
2.2 Slitiny hliníku.....	6
2.3 Vliv přísadových prvků ve slitinách hliníku	7
2.4 Základní rozdělení Al slitin	8
2.4.1 Slitiny hliníku pro tváření	8
2.4.1.1 Slitiny nízkopevnostní s dobrou odolností proti korozi	8
2.4.1.2 Slitiny s vyšší a vysokou pevností, ale s nízkou odolností proti korozi.....	9
2.4.2 Slitiny Al pro odlitky	11
2.5 Značení slitin hliníku	12
2.5.1 Označování hliníku a slitin hliníku dle ČSN	12
2.5.2 Označování hliníku a slitin hliníku dle ČSN EN	12
2.6 Tepelné zpracování hliníku a jeho slitin	13
2.6.1 Tepelné zpracování slitin hliníku.....	17
3. KOROZE KOVŮ A JEJICH SLITIN	20
3.1 Úvod.....	20
3.2 Definice koroze.....	20
3.3 Rozdělení koroze	20
3.3.1 Chemická koroze kovů	20
3.3.2 Elektrochemická koroze kovů.....	21
3.4 Vliv korozního prostředí	21
3.4.1 Atmosférická koroze	21
3.4.2 Koroze ve vodách	22
3.4.3 Půdní koroze	22
3.4.4 Roztoky solí	22
3.5 Druhy korozního napadení.....	23
3.6 Hlavní činitelé ovlivňující korozi	25
3.6.1 Stav materiálu	26
3.6.2 Stav korozního prostředí.....	26
3.6.3 Konstrukce výrobku.....	26
3.7 Volba ochrany kovů proti korozi	27
4. KOROZE HLINÍKU A HLINÍKOVÝCH SLITIN	29
4.1 Korozní charakteristika	29
4.2 Vliv chemického složení na odolnost proti korozi	30
4.3 Druhy koroze u hliníku a jeho slitin	31
4.4 Protikorozní ochrany hliníku a jeho slitin.....	34
4.4.1 Fosfátové povlaky	34
4.4.2 Chromátové povlaky	35
4.4.3 Anodické oxidové povlaky	35
4.4.4 Chemické oxidové povlaky.....	35
5. METODIKA ZKOUŠENÍ KOROZE	36
5.1 Korozní zkoušky v umělých atmosférách.....	36

6. HODNOCENÍ KOROZE	37
6.1 Hodnocení výsledků korozních zkoušek	38
6.1.1 Hodnocení hmotnostních změn	38
6.1.2 Metalografické hodnocení	38
6.1.3 Hodnocení vzhledových změn	38
6.1.4 Hodnocení rozměrových změn	38
6.1.5 Hodnocení změn mechanických vlastností	39
7. CÍLE PRÁCE	40
8. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST DIPLOMOVÉ PRÁCE	41
8.1 Seznam použitých přístrojů a zařízení	41
8.2 Použitý materiál pro experiment	41
8.3 Popis metod používaných pro experiment	44
8.3.1 Příprava metalografických vzorků	44
8.3.2 Korozní zkouška v klimatické komoře – Zkouška v neutrálních vodních prostředích dle ČSN 03 8131	45
8.3.3 Korozní zkouška v umělé atmosféře – Zkouška solnou mlhou neutrálního roztoku chloridu sodného (NSS) dle ČSN EN ISO 9227	47
8.3.4 Metalografické vyhodnocování korozního napadení kovů dle ČSN 03 8137	50
8.4 Průběh a výsledky experimentu	50
8.4.1 Vyhodnocování struktury použitého vzorkového materiálu	50
8.4.2 Zkouška korozní odolnosti v klimatické a korozní komoře	54
8.4.2.1 Zkouška korozní odolnosti hliníkových slitin v klimatické komoře	54
8.4.2.2 Zkouška korozní odolnosti hliníkových slitin v korozní komoře	57
8.4.3 Chemická analýza korozních produktů	62
8.4.4 Hodnocení vzhledu povrchu po korozním napadení	64
8.4.5 Metalografické hodnocení profilu povrchu Al slitin	67
8.4.5.1 Charakter napadení v naleptaném stavu	67
8.4.5.2 Druh koroze, souvislost mezi korozním napadením a strukturou	68
8.4.6 Obrazová analýza	70
9. DISKUZE VÝSLEDKŮ	73
9.1 Porovnání struktur v základním stavu u plechů a úhelníků	73
9.2 Ověření homogenity korozního prostředí	73
9.3 Makroskopické zhodnocení vlivu daného korozního prostředí	73
9.4 Metalografické vyhodnocení charakteru strukturního napadení na povrchu vzorků	73
9.5 Vyhodnocení zkoušky korozní odolnosti Al slitin v klimatické komoře a v prostředí 5% roztoku NaCl	74
10. ZÁVĚRY	76
11. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	77
12. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	80
13. SEZNAM PŘÍLOH	81

1. ÚVOD

Hliník patří mezi kovy, který díky své malé hustotě $2,79 \text{ kg/m}^3$ a malému elektrickému odporu, má široké využití jak v elektrotechnice, tak ve formě slitin s hořčíkem, mědí, manganem a zinkem používané v leteckém a automobilovém průmyslu [1, 2, 3, 4].

Největší procento použití hliníkových slitin představuje letecký průmysl. Z důvodu malé hmotnosti a dobrých mechanických vlastností zejména při nízkých teplotách, hraje důležitou roli v tomto odvětví. Nejčastější používanou slitinou v leteckém průmyslu je slitina Al – Cu – Mg zvaná jako dural [5]. Hliník a jeho slitiny se vyznačují nízkou měrnou hmotností, dobrou elektrickou a tepelnou vodivostí a dobrou stálostí čistého hliníku na vzduchu. Slitiny hliníku, které neobsahují měď, odolávají také korozi v atmosférických podmínkách. Další výhodou slitin je jejich dobrá svařitelnost v ochranné atmosféře a z environmentálního hlediska snadná recyklovatelnost. Nevýhodou je špatná odolnost hliníku a jeho slitin proti alkalickým látkám a pokud jsou v konstrukci v přímém styku s jinými kovy, může docházet k elektrochemické korozi.

Popis jednotlivých slitin hliníku je uveden v kapitole 2.4.1 a podkapitole 2.4.1.1 a 2.4.1.2.

Obecný popis konstrukce letadla

Nosná konstrukce trupu letadla tvoří 85 – 90% hmotnosti, z toho 37 – 40% je potah, 30 – 33% podélníky a 20 – 30% přepážky. Z toho důvodu se na konstrukcích podílejí hlavně lehké slitiny hliníku – duraly. Ty jsou nýtované nebo bodované ke kostře letounu [6, 7].

Každý letoun se sestává ze tří hlavních skupiny: draku letounu, pohonné soustavy a výstroje.

Drak letounu nese pohonnou skupinu a náklad. Do draku patří jak nosná soustava, tak části nutné ke stabilizaci a řízení letu. Drak se dělí na pět částí a to nosná soustava, trup, ocasní plochy, soustava řízení a přistávací zařízení. Nosná soustava je nejdůležitější částí, protože slouží k vytvoření převážné části vztlaku. Trup slouží pro spojení hlavních částí draku v jeden celek. Ocasní plochy stabilizují letadlo podélně a směrově a umožňují jeho ovládání jako soustava řízení [7].

Lehké slitiny hliníku se na draku letounu podílejí ve značné míře. Tvoří přibližně 40 – 50% použitého materiálu. Slitiny hliníku mají dobré mechanické vlastnosti (mez pevnosti až 650 MPa), vynikající měrnou hmotnost ($2,79 \text{ kg/m}^3$) a hodnota modulu pružnosti v tahu E je $72 \cdot 10^3 \text{ MPa}$. Snadno se obrábějí a tváří. Hliníkové slitiny určené ke tváření se používají ve formě plechů jako části potahu, jako podélné výztuhy buď ohýbané, lisované nebo protlačované. Hliníkové slitiny se proti korozi chrání elektrolytickou oxidací tzv. eloxování. Jedná se o proces, kdy se na povrchu vytvoří tenká vrstva oxidu hlinitého a hydroxidu hlinitého. Po eloxování jsou plechy lakovány. Jinou možností ochrany proti korozi je plátování hliníkem [7]. Tento druh výroby je popsán v části 2.6 (tepelné zpracování hliníku a jeho slitin). Z hlediska koroze má význam zabránění vzniku elektrochemické koroze, která vzniká při styku hliníkových slitin s kovy vlivem odlišného elektrostatického potenciálu za přítomnosti vodivého prostředí jako je voda a vlhkost ve vzduchu. Nejpoužívanější slitiny hliníku používané v leteckém průmyslu jsou uvedeny v tab.1.1.

Tab. 1.1 Slitiny hliníku používané v leteckém průmyslu [7, 8, 9]

Označení dle ČSN	Značení dle EN	Mez pevnosti[MPa]	Použití a vlastnosti
ČSN 42 4200.5	-	100-130	technický hliník, plechy do 5mm
ČSN 42 4201.65	-	180-430	dural, plechy, tyče, lisované profily, vidlice, páky
ČSN 42 4203.65	AW-2024	450-480	superdural, více namáhané dílce pro závěsy, plechy, přepážky
ČSN 42 4222.7	AW-7075	200-580	pro silně namáhané díly, ale citlivé na koncentrace napětí
ČSN 42 4251.15	-	260-560	plátovaný dural - potahové plechy
ČSN 42 4400.15	AW-6082A	270-560	pantal, dobře svařitelná a tvárná slitina na nádrže
ČSN 42 4232.15	AW-3103	130-220	slitina s podobnými vlastnostmi jak pantal, trubky, pro málo namáhané části
ČSN 42 4400.15	AW-6082A	320-340	siluminy, slitiny k odlévání složitých odlitků
VAD 23	AW-2024	260-560	vysokopevnostní slitina vhodná pro části namáhané tlakem, dobré pevnostní vlastnosti do 150 - 170°C, citlivá na koncentraci napětí

Pro výrobu křídel a trupů se používají hliníkové slitiny na bázi duralu (AlMgCu) [3].

V tomto odvětví jsou na hliníkové slitiny kladeny dva hlavní požadavky. První z nich jsou nová materiálová řešení, která vedou k velkým finančním úsporám při konstrukci. Na druhé straně je však kladen důraz na to, aby nové materiály byly schopny odolávat vysokému namáhání a byla zaručena bezpečnost provozu. Hlavním směrem úspory výrobních nákladů je náhrada montovaných celků celistvými nebo monolitními konstrukcemi. První jmenované se skládají z velkého množství tvářených plechů nebo obráběných částí. Ty jsou následně spojovány nýty, svařováním, lepením nebo jiným způsobem. Naproti tomu celistvé a monolitní konstrukce nahrazují funkci těchto částí v jednom celku a tím dochází ke snížení hmotnosti a zároveň ke snížení nákladů díky menšímu počtu spojovaných dílů. Finanční úspory jsou spjaty s využitím rychlostních frézovacích center, které se používají pro obrábění vysoce pevných hliníkových slitin [5].

Spolehlivost letadla je spojena se spolehlivostí všech prvků i celků nosné konstrukce, pohonné jednotky i výstroje. Pevnost a tuhost jsou vlastnostmi konstrukce, které rozhodují o její spolehlivosti. Konstrukce musí být schopna přenést bez poruchy všechna zatížení, která se mohou během normálního provozu vyskytnout. Zatížení jsou dána různými fyzikálními stavy, do kterých se letoun během provozu dostane. Mezi vnější zátěžné síly patří síly aerodynamické, tah pohonné jednotky, síly od dotyku se zemí, síly manipulační, namáhání pláště letounu díky nárazu drobných částic jako jsou kapky vody, částice ledu a dále namáhání draku letounu z důvodu rychlého střídání teplot. Jiné síly, které se zde projevují, jsou hmotnostní, gravitační zrychlení, gyroskopické účinky, statické zatížení a dynamické zatížení.

Z těchto důvodů hraje důležitou roli volba materiálu. I když je snaha nahradit hliník jinými lehčími materiály na bázi hořčíku, uhlíkovými a skleněnými vlákny, zůstává dural nenahraditelným materiálem u komponent, které jsou namáhány vysokým napětím.

Mezi materiály používané v leteckém průmyslu se řadí materiály tradiční a nové, tedy kompozity, jejichž největší rozvoj probíhal po 2. světové válce. Patří zde skelné lamináty, aramidová a uhlíková vlákna, která mohou uspořit 15 až 25% hmotnosti [6]. Mezi tradiční

materiály se řadí ocel, slitiny hliníku, hořčíku a titan. U nich se požaduje zvyšování životnosti. Jedná se tedy o to, jak materiály upravit povrchově, abychom zabránili případné degradaci, tedy opotřebení a korozi a následnému porušení.

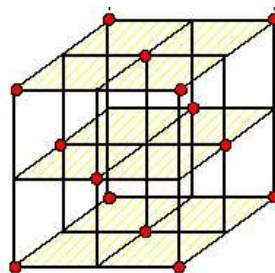
Tato diplomová práce se věnuje studiu hodnocení koroze u vybraných typů hliníkových slitin pro letecký průmysl. Je v ní zmíněn popis vybraných Al slitin, tj. tepelné zpracování, chemické složení, struktura a vlastnosti, dále popis protikorozní ochrany, působení korozního prostředí. Pro zkoušky je použito klimatické a korozní komory. Vzorky jsou brány z panelu potahu pláště a výztuhy letadla řady L – 410/ L – 420.

2. HLINÍK A JEHO SLITINY

2.1 Vlastnosti čistého hliníku

Hliník je po kyslíku a křemíku třetí nejrozšířenější prvek a nejrozšířenější kov na Zemi. V přírodě se však jako čistý nevyskytuje a tvoří velké množství sloučenin. Nejvýznamnější rudou hliníku je bauxit, ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – oxid hydroxidu hlinitého), který se používá jako výchozí surovina pro výrobu hliníku. Další sloučeninou je kryolit ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – hexafluorohlinitan trisodný) a korund (Al_2O_3 – oxid hlinitý). Kryolit se používá jako tavidlo pro snížení teploty tání bauxitu. Oxidy hliníku jsou v přírodě zastoupeny v drahých kamenech, mezi než patří například rubín a safír [1, 10].

Hliník je trojmocný kov s atomovým číslem 13 bělavě šedé barvy, který krystalizuje v mřížce FCC. Teplota tání je $660,32^\circ\text{C}$ a teplota varu 2519°C . Pevnostní vlastnosti hliníku jsou nízké, což velmi omezuje jeho použití ve větším měřítku.



Obr. 2.1 Mřížka čistého hliníku [11]

Hliník o čistotě 99,99% má ve vyžíhaném stavu $R_m = 40$ až 50 MPa při $A = 70$ až 90% [1, 3, 12]. Pevnost hliníku v tahu je nízká, ve stavu měkkém bývá $R_m = 70 \text{ MPa}$ [8]. Tvrdost se v případě čistého hliníku pohybuje kolem 15HB a v případě vytvrditelných slitin typu Al – Mg – Zn – Cu dosahuje hodnoty až 150HB. V čistém stavu je také velmi reaktivní, na vzduchu se pokrývá tenkou vrstvou oxidu Al_2O_3 , která chrání kov před další oxidací [3, 12].

Průmyslová výroba patřila do nedávné doby k velmi obtížným procesům z toho důvodu, že elementární hliník nelze metalurgicky vyredukovat z jeho rudy jako např. železo. Teprve zvládnutí průmyslové elektrolýzy taveniny kovových rud umožnilo současnou produkci čistého hliníku, která tvoří přibližně 22mil.tun primárního hliníku za rok 2003. Produkce sekundárního hliníku získaného recyklací z druhotných surovin je také velice významná [3].

2.2 Slitiny hliníku

V posledním desetiletí dochází k rychlému růstu výroby a spotřeby hliníku. Je to díky jeho vlastnostem ve slitinách tak i u nekonvenčně vyrobených materiálů na bázi hliníku. Jedná se o výhodnou kombinaci fyzikálních, mechanických, chemických a technologických vlastností. Jde o tepelnou a elektrickou vodivost, odolnost proti korozi díky vzniku oxidační vrstvy Al_2O_3 , dobrou schopnost ke tváření za tepla i za studena.

Kritérium podle kterého dělíme slitiny hliníku je:

1. chemické složení
2. výroba
3. použití.

Základní důležitost aplikace fyzikální metalurgie u hliníku a jeho slitin spočívá ve znalosti a využití vlivu chemického složení, tváření a tepelného zpracování na mechanické,

chemické, fyzikální a technologické vlastnosti. Změny chemického složení docílíme nalegováním jednoho, případně více prvků. Tím se mění vlastnosti a dochází k jejich možnému zlepšení. Pevnostní vlastnosti se zlepší například pomocí nalegování mědi a hořčíku (tzv. duraly), chemické přidáním zlata, kde docílíme u některých slitin odolnosti vůči korozi pod napětím. Přidáním křemíku se zlepšují slévárenské slastnosti a přidáním bóru se zlepšuje elektrická vodivost [13].

Při výběru legujících prvků záleží na oblasti použití slitiny a na tom, které vlastnosti mají být za tímto účelem zlepšeny – pevnost, svařitelnost, odolnost proti korozi a creepu. Je potřeba brát zřetel na to, že zlepšení jedné vlastnosti může zapříčinit zhoršení jiné.

2.3 Vliv přísadových prvků ve slitinách hliníku

Prvky ve slitinách hliníku působící jako prospěšné

Bor nám zvyšuje elektrickou vodivost u technicky čistého hliníku v důsledku precipitace V, Ti, Cr, Mo z tuhého roztoku α , zjemňuje strukturu a zlepšuje schopnost zachytávat neutrony z hlediska použití Al v jaderném průmyslu.

Bismut je legován za účelem zlepšení mechanické obrobiteľnosti.

Antimon se přidává z důvodu zvýšení odolnosti vůči korozi v mořské vodě, snižuje náchylnost Al – Mg slitin ke vzniku trhlin za tepla. U ložiskových slitin je legován v množství 4 – 6 hm.%.

Chrom je aplikován za účelem snížení náchylnosti na růst zrn u Al – Mg slitin, ztížení procesu rekrystalizace u Al – Mg – Si a Al – Mg – Zn slitin a u vytvrditelných slitin zvyšuje kalitelnost.

Kobalt se využívá ke zvýšení pevnostních a plastických vlastností slitin Al – Si s přítomností Fe. Dochází k transformaci jehlicovité β fáze bohaté na Fe na kulovitou morfologii.

Indium u Al – Cu slitin redukuje proces stárnutí při pokojové teplotě a akceleroje proces stárnutí za zvýšené teploty již při nízkých koncentracích v rozmezí 0,05 – 0,2 hm.%. Byl také zjištěn kladný vliv india na vlastnosti Al – Cd slitin v koncentraci 0,03 – 0,5 hm.%.

Litium je prvek s nízkou specifickou hmotností a proto se používá k legování lehčích slitin. U slitiny Al – Cu – Mg – Li se vytváří precipitáty LiAl_3 , které zvyšují pevnostní vlastnosti a modul E.

Mangan zvyšuje pevnostní vlastnosti a teplotu rekrystalizace, zjemňuje zrno a snižuje kalící teplotu.

Nikl má rozpustnost v tuhém stavu méně než 0,04 hm.%. Je legován za účelem zvýšení pevnostních vlastností za vyšší teploty, snižuje koeficient teplotní roztažnosti a zlepšuje odolnost vůči korozi.

Zinek je hlavním legujícím prvkem tepelně zpracovaných slitin.

Zirkon je legován u některých slitin v množství 0,1 – 0,3 hm.%. Vytváří jemné precipitáty, které blokují procesy zotavení a rekystalizace. U slitin Al – Zn – Mg je legován za účelem zjemnění struktury [3, 12].

Prvky ve slitinách hliníku působící jako škodlivé

Železo je nečistotou v hliníku. Rozpustnost v tuhém stavu je nízká (přibližně 0,04 hm.%), v důsledku čehož se jedná o intermetalickou sloučeninu s Al. U slitin typu Al – Cu vytvořením intermetalické fáze Al_7FeCu_2 dochází k ochuzení tuhého roztoku α o měď a tím i ke snížení pevnosti, ale u slitin typu Al – Cu – Ni pevnost naopak za vyšších teplot zvyšuje.

Olovo se přidává hlavně ke zvýšení obrobitelnosti, ale jinak je považováno za nepříznivý prvek v důsledku segregace v procesu tuhnutí u slitin Al – Cu – Mg, kde způsobuje vznik trhlín za tepla.

Měď snižuje odolnost proti korozi a díky tomu je nejčastěji legován spolu s Mg. Na druhé straně zvyšuje pevnostní vlastnosti vytvrzováním.

Hořčík zvyšuje pevnostní vlastnosti u slitin Al – Mg – Si a Al – Cu – Mg. Jestliže však dojde k vyloučení precipitátů Mg_5Al_3 nebo Mg_5Al_8 na hranicích zrn, jsou slitiny náchylné k interkrystalickému porušení a interkrystalické korozi [3, 12].

2.4 Základní rozdělení Al slitin

Slitiny Al se dají rozdělit do dvou základních skupin [8]:

1. slitiny pro tváření
2. slitiny pro odlitky.

2.4.1 Slitiny hliníku pro tváření

Tyto slitiny se dělí na dvě podskupiny a to na slitiny nízkopevnostní s dobrou odolností proti korozi a slitiny s vyšší a vysokou pevností, ale s nízkou odolností proti korozi.

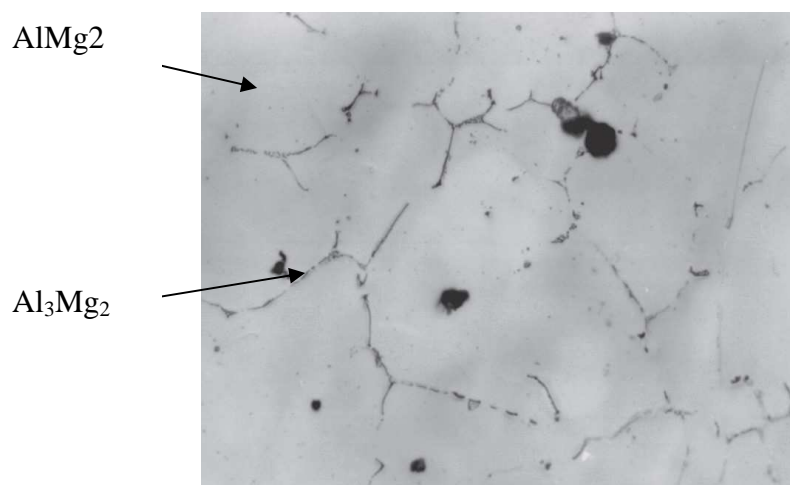
Do podskupiny nízkopevnostních patří slitiny soustav Al – Mg, Al – Mg – Si a Al – Mn. Z toho důvodu, že tyto soustavy neobsahují měď, mají dobrou odolnost vůči korozi a není zde potřeba dělat povrchové úpravy. Na druhé straně je nelze tepelným zpracováním dostatečně zpevnit. Jejich dobrou vlastností je vynikající svařitelnost, odolnost proti vibračnímu zatížení a dobrá lomová houževnatost [8].

2.4.1.1 Slitiny nízkopevnostní s dobrou odolností proti korozi

Slitiny Al – Mg

Zde patří slitiny AlMg2, AlMg3, AlMg5, AlMg6. Slitiny s obsahem hořčíku vyšším než 6 hm.% mají sklon k mezikrystalové korozi hlavně při mechanickém zatížení z důvodu výskytu fáze β (Al_3Mg_2) na hranicích zrn. Na obr. 2.2 je mikrostruktura slitiny AlMg2 s fází Al_3Mg_2 na hranicích dendritů v podobě tmavých skvrn. Ve vyžíhaném stavu je pevnost $R_m = 100$ až 170MPa . Lze ji zvýšit deformačním zpevněním na hodnotu až 400MPa u slitin AlMg5 a to stupněm deformace 20 až 30%. Tyto slitiny mají dobrou odolnost vůči korozi v mořské

vodě a dobrou svařitelnost. Při větší deformaci slitina ztrácí tvárnost a odolnost proti korozi. Hořčík tedy zlepšuje mechanické vlastnosti slitin Al tím, že zvyšuje pevnost, tažnost nejprve klesá, ale od 3 hm.% se mírně zvyšuje [3, 8].



Obr. 2.2 Mikrostruktura slitiny AlMg2 s fází Al_3Mg_2 ; 300x [3]

Slitiny Al – Mg – Si

Tyto slitiny lze tepelným zpracováním vytvrdit na $R_m=170$ až 270MPa . Jsou dobře tvárné, svařitelné a korozivzdorné. Mají značné uplatnění v letectví a ve stavebnictví [3, 8].

Slitiny Al – Mn

Tento druh slitin se tepelně nevytvrdzuje, protože nevelké přesycení tuhého roztoku α umožňuje nepatrné zvýšení pevnosti. Důležitým rysem Mn při jeho účinku na Al a jeho slitiny je snížení náchylnosti k interkrystalické korozi a korozi pod napětím. Jejich vlastnosti a použití jsou podobné jako u slitin Al – Mg. Průmyslově se vyrábějí pouze slitiny AlMn1. Jsou používány jako pevnější náhrada čistého hliníku [3, 8].

2.4.1.2 Slitiny s vyšší a vysokou pevností, ale s nízkou odolností proti korozi

Slitiny Al – Cu – Mg

Slitiny Al – Cu – Mg představují nejvíce využívané materiály této podskupiny. Jsou to zejména duraly typu AlCu4Mg, AlCu4Mg1, AlCu4Mg1Mn. Dosahují značné pevnosti po vytvrzení a to $R_m=530\text{MPa}$. Hlavním výrobkem jsou plechy, povrchově chráněné proti korozi tenkou vrstvou hliníku, tzv. plátované duraly. Obecně ale tyto slitiny nejsou proti korozi příliš odolné. Maximální teplota, kterou lze tyto slitiny v průmyslovém využití zatížit, je asi 150°C . Duraly, které mají zvýšený obsah Mg od 2 do 2,5 hm.%, mohou být dlouhodobě vystaveny teplotám až 200°C (např. ruské D19, VAD1, VD17). Obsah Cu se nejčastěji udržuje v rozmezí 4 až 4,8 hm.% tehdy, když se požaduje maximální pevnost po vytvrzení. Pokud je obsah Cu snížen na poloviční množství, tedy 2 až 2,4 hm.%, pak pevnost po vytvrzení není tak velká, ale na druhou stranu se zvýší tvárnost. Hořčík je významnou přísadou, protože umožňuje precipitační vytvrzení a působí na zvýšení pevnosti po vytvrzení. Obsah se pohybuje v rozmezí 0,4 až 1,8 hm.% podle druhu slitiny [7, 8].

Slitina AlCu4Mg se středním obsahem Cu je běžně používaný konstrukční materiál, který po vytvrzení dosahuje vysoké pevnosti. Díky vysoké tvárnosti se tyto slitiny používají na výrobu tenkých fólií do tloušťky 0,1mm.

Slitina AlCu4Mg1 má nejvyšší pevnost a tvrdost v této skupině slitin, ale má nízkou vrubovou houževnatost. Občas můžeme tuto slitinu najít pod názvem superdural. Tvářením za studena po vytvrzení můžeme dosáhnout ještě vyšší pevnosti, ale tohoto postupu se používá jen výjimečně. Tuto slitinu je možné použít i za vyšších teplot [7].

Slitiny Al – Cu – Mg – Ni

Tyto slitiny jsou schopny pracovat za zvýšené teploty až 300°C díky přísady niklu. U nás jsou používány slitiny AlCu2Mg2Ni, které mají ruské označení AK 4-1.

Slitiny Al – Cu – Si – Mn

Jsou určeny pro volně a zápustkově kované výkovky. V České republice se nejčastěji používá slitina AlCu2SiMn, obdoba ruské AK6.

Slitiny Al – Si – Mg – Ni

Příkladem je slitina AlSi12Ni1Mg. Jde o tvářený silumin pro značně namáhané součásti, které pracují za zvýšených teplot, například jako kované písty spalovacích motorů.

Slitiny Al – Zn – Mg – Cu

Jsou to nejpevnější slitiny hliníku. V České republice se používá slitina AlZn6Mg2Cu, která má po tepelném zpracování pevnost $R_m = 500$ až 580MPa (ruská slitina V96, obdoba naší, má pevnost $R_m = 730\text{MPa}$). K nedostatkům těchto slitin patří značný sklon ke korozi pod napětím, nižší lomová houževnatost a vyšší vrubová citlivost než u duralů, intenzivnější průběh odpevňovacích pochodů s růstem teploty než u méně namáhaných duralů. Díky Zn jsou méně pevné od teploty 120°C [8].

Tab. 2.1 Příklady slitin hliníku pro tváření [8]

ČSN	EN	Označení ČSN	Rm [MPa]
42 4412	AW – 5051	AlMg2	140 – 255
42 4413	AW – 5074	AlMg3	170 – 280
42 4415	AW – 5019	AlMg5	200 – 420
42 4400	AW – 56082A	AlMgSi1Mn	270 – 330
42 4401	AW – 6060	AlMgSi	130 – 280
42 4432	AW – 3103	Al Mn1	130 – 220
42 4201	-	AlCu4Mg	180- 430
42 4251	-	plátovaný	260 – 390
42 4203	AW – 2024	AlCu4Mg1	210 – 350
42 4253	-	plátovaný	390 – 430
42 4250	-	AlCu4Mg1Mn	180 – 360
42 4204	AW – 2117	AlCu2Mg	300
53 5318	AW – 2618A	AlCu2Mg2Ni	190 – 420
42 4206	-	AlCu2SiMn	200 – 410
42 4254	-	AlCu4BiPb	370
42 4261	-	AlCu8FeSi	260- 320
42 4237	-	AlSi12Ni1Mn	160 – 320
42 4222	AW – 7075	AlZn6Mg2Cu	200 – 580

2.4.2 Slitiny Al pro odlitky

Jsou určeny pro výrobu tvarových odlitků litím do pískových forem, do kovových forem nebo tlakově. Mechanické vlastnosti těchto odlitků jsou horší než u slitin tvářených a značně závisí na způsobu odlévání. Hrubá struktura s nejhoršími pevnostními vlastnostmi vzniká při lití do písku, jemná struktura s lepšími vlastnostmi pak při lití do kovových forem nebo tlakovém lití. Maximální pevnosti bývají kolem 250MPa. Tyto slitiny se dělí na binární, modifikované, speciální a nadeutektické siluminy.

Tab. 2.2 Příklady slitin hliníku pro odlitky [8]

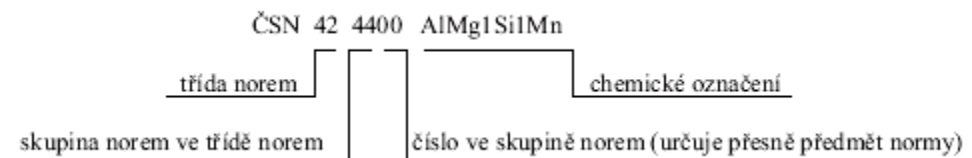
ČSN	EN	Označení ČSN	Rm [MPa]
42 4330	AC – 44200	AlSi12Mn	140 – 180
42 4331	AC – 43000	AlSi10MgMn	140 – 240
42 4332	AC – 42000	AlSi7Mg(Fe)	160 – 210
42 4334	AC – 42100	AlSi7MgTi	230 – 250
42 4353	AC – 46600	AlSi6Cu2	150 – 160
42 4339	AC – 46200	AlSi8Cu2Mn	240
42 4384	AC – 43200	AlSi10CuMn	120 – 160
42 4337	-	AlSi10CuMnMg	140 – 160
42 4352	AC – 46100	AlSi11CuMn	210 – 260
42 4336	AC – 48000	AlSi12NiCuMg	140 – 220
42 4386	-	AlSi20Cu2NiMgMn	150
42 4357	AC – 45000	AlSi5Cu4Zn	140 – 160
42 4315	-	AlCu4Ni2Mg2	160 – 240
42 4361	-	AlCu8FeSi	160 – 200
42 4515	AC – 51400	AlMg5Si1Mn	120 – 170
42 4519	-	AlMg10SiCa	240

2.5 Značení slitin hliníku

2.5.1 Označování hliníku a jeho slitin dle ČSN

V ČSN normách jsou jednotlivé typy hliníku a slitin hliníku označovány vždy samostatnou normou ČSN a šestimístním číslem.

Příklad:



- třída norem 42 udává hutnictví
- 40-45 uvádí, že se jedná o Al nebo slitiny Al na odlitky nebo pro tvářené výrobky
- číselné značení lze doplnit i chemickým označením [3].

2.5.2 Označování hliníku a slitin hliníku dle ČSN EN

1. Označování hliníku a jeho slitin pro tvářené podle ČSN EN 573-1 až 3

Tato norma je platná pro tvářené výrobky a ingoty určené pro tvářené a je dána označování písmeny EN AW a čtyřmi číslicemi. Číselné označení lze doplnit i chemickým označením.

Místo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Znak	E	N		A	W	-	x	x	x	x

Předpona EN označuje, že se jedná o evropskou normu. Po ní následuje mezera. Na 4. pozici je písmeno A značící, že se jedná o hliník. Na 5. místě je písmeno W, které určuje, že jde o tvářené výrobky, pak je spojovací čárka, za níž na 7. až 10. místě jsou číslice označující chemické složení [3].

2. Označování slitin hliníku na odlitky podle ČSN EN 1706

Tato norma platí pro odlitky a stanoví se označováním písmeny EN AC a pěti číslicemi. Číselné označení lze doplnit i chemickým složením.

Místo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Znak	E	N		A	C	-	x	x	x	x	x

Předpona značí, že se jedná o evropskou normu. Po ní následuje mezera, za níž na 4. místě je A, které označuje hliník. Na 5. pozici je písmeno C, určující, že jde o odlitky, pak je spojovací čárka, 7. až 11. pozice označuje chemické složení [3].

2.6 Tepelné zpracování hliníku a jeho slitin

Ve smyslu ČSN 42 0056 lze tepelné zpracování hliníku a jeho slitin definovat jako pochod, při kterém jsou výrobek a jeho část v tuhém stavu podrobeny jednomu nebo více žíhacím cyklům za účelem dosažení požadované struktury a vlastností. Je důležité volit správnou rychlost ohřevu a ochlazování, abychom dostali požadovanou strukturu a aby nedošlo ke vzniku defektů. Dalším požadavkem je také doba výdrže na potřebné teplotě.

Tepelné zpracování slitin pro tváření a slitin pro odlévání se zásadně neliší, a proto jsou zahrnuty do jednoho celku. Tepelné zpracování Al a slitin hliníku můžeme rozdělit do dvou základních skupin na:

- žíhání
- vytvrzování.

1. Žíhání

Mezi základní způsoby žíhání patří žíhání na odstranění vnitřního pnutí, stabilizační žíhání, žíhání na zotavení, rekrytalizační a homogenizační žíhání [3].

a) Rekrytalizační žíhání

Jedná se o tepelné zpracování za studena, kdy dochází ke vzniku rekrytalizované struktury z původně deformované struktury. Rozmezí teplot je u tohoto žíhání 250 – 500°C. Volba teplot závisí jednak na velikosti předcházející deformace za studena, s rostoucí deformací klesá teplota rekrytalizace a velikost zrn a dále na chemickém složení slitiny (čistotě hliníku). Slitiny, které nejsou schopny vytvrzení, mohou být ochlazovány na vzduchu, a slitiny vytvrditelné je nutné ochlazovat pomaleji. Ochlazení na vzduchu vede k částečnému přesycení tuhého roztoku. Díky tomuto tepelnému zpracování se snižují pevnostní vlastnosti, ale na druhé straně se zvyšují plastické vlastnosti původně deformovaného materiálu [3, 12].

b) Stabilizační žíhání

Toto tepelné zpracování se dělá za účelem stabilizace struktury, mechanických, fyzikálních, chemických vlastností a rozměru výrobku. Tento způsob tepelného zpracování se užívá u těch komponent, které pracují za zvýšené teploty, nebo když během pracovního procesu dochází k jejím ohřevům, např. v důsledku tření. Teplota stabilizačního žíhání leží výše než je předpokládaná teplota provozu a bývá v rozmezí 240 – 350°C [3, 12].

c) Žíhání ke snížení pnutí

Uskutečňuje se pod rekrytalizační teplotou, tedy za teplot 300 – 400°C a ochlazování je řízené nejméně do teploty 200°C. Cílem je snížit vnitřní pnutí vyvolané tepelným spádem.

d) Žíhání s částečnou rekrytalizací

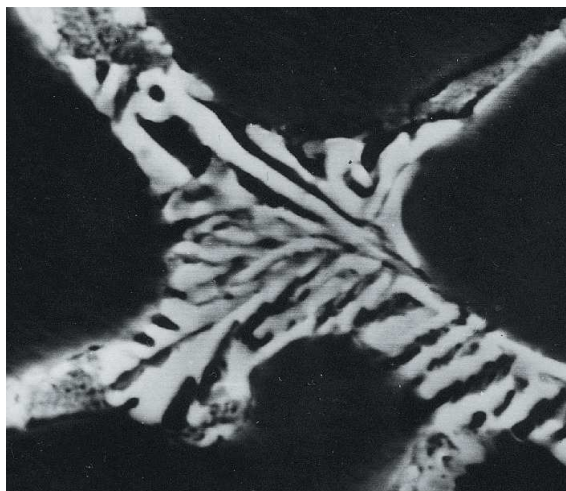
Jde o tepelné zpracování za studena tvářených výrobků vedoucí ke vzniku částečně rekrytalizované struktury, kde jsou rekrytalizovaná zrna a určitý podíl tvářené struktury. Teplota je ve stejném rozmezí jak u klasického rekrytalizačního žíhání, tedy 250 – 500°C, ale doba výdrže na této teplotě je kratší, aby nedošlo k plné rekrytalizaci.

e) Homogenizace

Dalším typem tepelným zpracováním je homogenizace. U tohoto procesu je teplota blízká teplotě solidu za účelem odstranění nebo aspoň snížení chemické heterogenity. U tohoto pochodu se uplatňuje difúze. Slitiny s velkou koncentrací přísad vyžadují delší prodlevu na dané teplotě. Často se dělá dvoustupňová homogenizace.

Doba žíhání záleží především na chemickém složení slitiny a její struktuře a jedná se o nejdelší tepelné zpracování v celém procesu výroby. Z hlediska struktury technických slitin typu Al – Cu – Mg, Al – Mg – Si a Al – Zn – Mg se při krystalizaci nedosáhne rovnovážné struktury. Struktura je nerovnovážná z důvodu přítomnosti nerovnovážných eutektik (obr 2.3), nerovnovážných intermetalických fází a přesyceného tuhého roztoku α .

Litý stav je také nerovnovážný. Během rychlé krystalizace dochází ke vzniku dislokací v důsledku pnutí při tuhnutí uvnitř dendritických buněk [3].



Obr. 2.3 Nerovnovážné eutektikum u slitiny EN AW – 2024; 1000x [3]

Jak je patrné z uvedeného textu, homogenizace je složitý proces a důležitou úlohu při něm hraje difúze.

Při ochlazování z homogenizační teploty probíhají tyto procesy: rozpouštění nerovnovážných eutektik v α fázi, rozpouštění nerovnovážných intermetalických fází v α matici, koagulace rovnovážných intermetalických fází a precipitace nerovnovážných intermetalických fází při ochlazování z α matrice a získání částečně přesyceného roztoku α [3].

Proces homogenizace u technických slitin je volen pro získání optimální struktury a substruktury pro následné tvářecí procesy. Je to určitý kompromis mezi optimální strukturou a substrukturou a také technicko – ekonomickými možnostmi. Za určitých podmínek lze u hliníkových výlisků získat nerekrystalizovanou strukturu, i když lisování za tepla se realizuje při teplotách blízkých teoretickým rekrystalizačním teplotám. U vytvrzitelných slitin se tato struktura zachovává, protože přináší zvýšení pevnostních vlastností. Jedná se tedy o deformační a precipitační zpevnění.

2. Vytvrzování

Dalším druhem tepelného zpracování je vytvrzování neboli precipitační zpevnění. Podmínka, která je kladena na slitiny hliníku je, že musí mít z hlediska příslušného rovnovážného diagramu značnou změnu rozpustnosti legujících prvků. Tato technologie se skládá ze tří navazujících kroků a to rozpouštěcí žíhání, ochlazování ve vodě a stárnutí [3, 12].

Každé dílčí provedení ovlivňuje konečný výsledek vytvrzení. Vytvrzováním lze měnit mechanické, fyzikální a technologické vlastnosti ve velkém rozsahu.

a) Rozpouštěcí žíhání

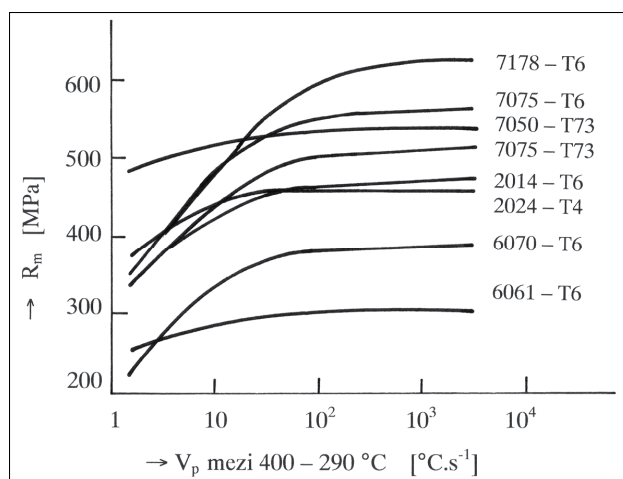
Jedná se o ohřev na vhodnou rozpouštěcí teplotu, výdrž na této teplotě po takovou dobu, aby došlo k převedení jedné nebo více intermetalických fází do tuhého roztoku. Rozpouštěcím žíháním dojde k dosažení homogenního tuhého roztoku. Výše teploty je velice důležitá, protože při její překročení může dojít k natavení hranic zrn a zhrubnutí struktury. Naopak při nízké teplotě je rozpouštění fází nedokonalé [3, 12].

b) Ochlazování slitiny

Ochlazování slitiny se provádí nadkritickou rychlostí z důvodu získání přesyceného tuhého roztoku α' a ve značné míře se dělá ochlazování do vody [3, 12]. Kritická rychlost ochlazování je nejmenší rychlost ochlazování z rozpouštěcí teploty, při které nenastává rozpad přesyceného tuhého roztoku. Cílem je získat přesycený tuhý roztok s zabránit segregaci fází.

c) Stárnutí

Posledním stupněm je stárnutí. Jde o proces, který může probíhat za pokojové teploty (přirozené stárnutí), nebo za zvýšených teplot (umělé stárnutí) a je spojen se změnou struktury a v důsledku toho i se změnou mechanických, fyzikálních i technologických vlastností. Občas se provádí stupňovité stárnutí, což je proces tepelného zpracování, který je realizován po předchozím rozpouštěcím žíhání uskutečněný při dvou a více teplotách. Ochlazování je děláno nadkritickou rychlostí v_p . Příklad takového ochlazování je zobrazen u některých slitin hliníku na obr. 2.4.

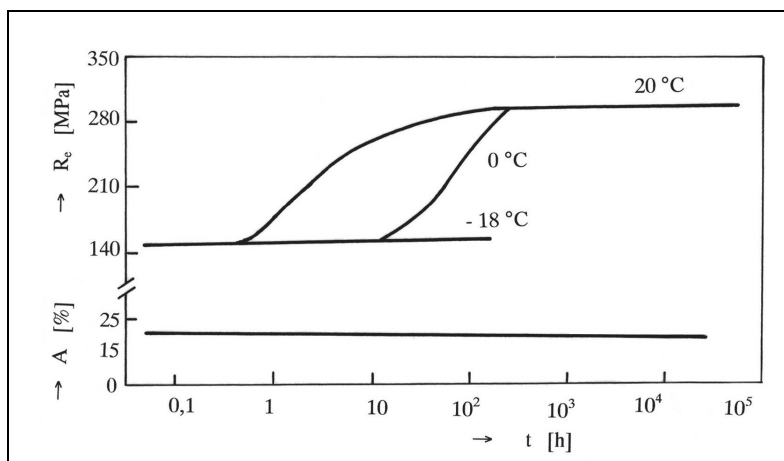


Obr. 2.4 Ochlazování vybraných slitin hliníku nadkritickou rychlostí [3]

Na obr. 2.4 je patrné, že při průměrné rychlosti ochlazování 100°C/s v intervalu teplot 290 až 400°C pro dosažení maximální možné hodnoty R_m je potřeba aplikovat vyšší hodnoty pro slitiny EN AW 7178 než pro slitinu EN AW 6061. Z toho plyne, že slitiny typu Al – Zn – Mg jsou na rychlost ochlazování více citlivé. U tvarově složitých výlisků, které se tepelně zpracovávají, je důležité, aby během ochlazovacího procesu nedošlo k jejich deformaci, ale je také třeba dosáhnout přesyceného tuhého roztoku α' . Z toho plyne, že na jedné straně musí být

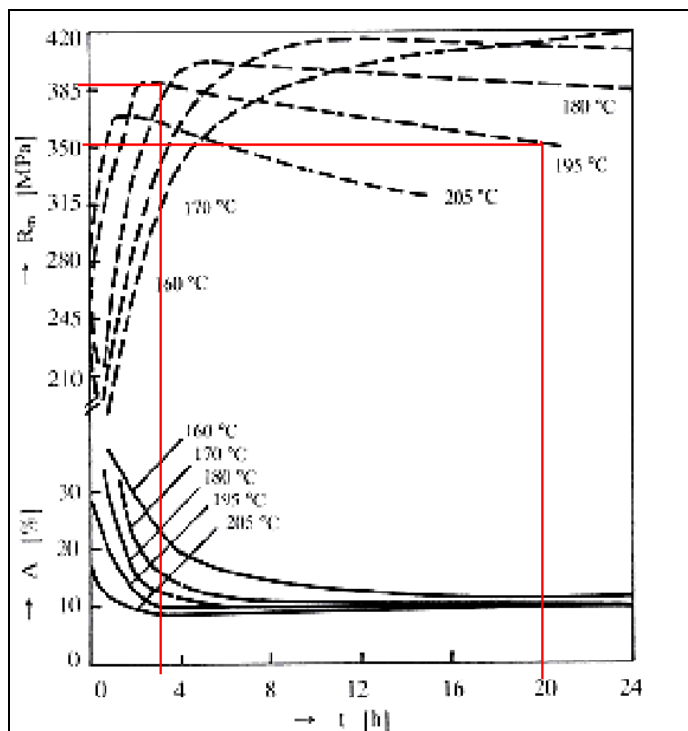
rychlost ochlazování nízká, ale zároveň, aby byla kritická nebo vyšší [3, 12]. Rychlost ochlazování z teploty rozpouštěcího žíhání má negativní vliv na zbytkové pnutí v materiálu a také na korozní vlastnosti. Souvisí to s tím, zda dojde k vyloučení precipitátů na hranicích zrn nebo v jejich vnitřku.

Jak již bylo zmíněno, po rozpouštěcím žíhání následuje stárnutí, což je rozpad přesyceného tuhého roztoku. U slitin typu Al – Cu – Mg probíhá stárnutí při pokojové teplotě a je označováno jako přirozené stárnutí. Čas, za který dojde ke vzniku přesyceného roztoku, ovlivňuje chemické složení slitiny. Tímto procesem můžeme získat vysoké pevnostní vlastnosti. Na obr. 2.5 je znázorněna kinetika rozpadu přesyceného tuhého roztoku Al – Cu – Mg (EN AW 2024).



Obr. 2.5 Kinetika rozpadu přesyceného tuhého roztoku Al – Cu – Mg [3]

Z obr. 2.5 plyne, že kinetika rozpadu přesyceného tuhého roztoku se při záporných teplotách neuskutečňuje. Kinetika rozpadu přesyceného tuhého roztoku je při 0 °C zpomalená a rozpad je z technického hlediska ukončen po přibližně 3 dnech. I když se slitiny typu Al – Cu – Mg většinou podrobují přirozeným stárnutím, můžeme u nich uskutečnit i stárnutí při vyšších teplotách, jak je znázorněno na obr 2.6.



Obr. 2.6 Umělé stárnutí slitin typu Al – Cu – Mg [3]

Z obr. 2.6 je patrné, že čím vyšší je teplota umělého stárnutí, tím dříve se dosáhne maximální pevnosti při této teplotě a také, čím nižší je teplota, tím později dosáhneme maximální tvrdosti při této teplotě. Čím je teplota umělého stárnutí vyšší, tím jsou maximální pevnosti nižší [3, 12].

V praxi se zmíněných vlastností využívá pro možnost variace získaných mechanických vlastností. Když je například teplota umělého stárnutí podle diagramu na obr. 2.6 rovna 195°C, pak při ponechání slitiny Al – Cu – Mg na této zvolené teplotě po dobu 3 hodin, se dosáhne hodnoty R_m nad 385 MPa. Když zvolíme čas 20 hodin při stejné teplotě, pak hodnota R_m klesne na hodnotu 350 MPa. Tedy volbou teploty a času můžeme libovolně měnit mechanické vlastnosti podle potřeby. To však nelze provádět při přirozeném stárnutí, kde jsou mechanické vlastnosti jednoznačně určeny ukončením tohoto procesu při pokojové teplotě.

2.6.1 Tepelné zpracování slitin hliníku

Slitiny typu Al – Cu - Mg (série slitin 2000 pro tváření)

Tyto slitiny nazývané jako duraly patří k nejstarším vytvrzovaným slitinám. Slitiny jsou legovány prvky v intervalu 2,5 – 6,0% Cu, 0,4 – 2,8% Mg a 0,4 – 1,0% Mn. Mangan je zde přidáván za účelem zvýšení odolnosti vůči korozi a také zvýšení pevnostních vlastností a zvyšuje teplotu rekrytalizace. Ke zlepšení svařitelnosti a jiných technologických vlastností je jako legující prvek přidáván Si. Další prvky, které se přidávají za účelem zlepšení obrobiteľnosti, jsou Pb, Bi, Sn. Tyto legury nemají vliv na proces vytvrzování, a tím i na technologii tepelného zpracování [3]. V tab. 2.3 jsou uvedena možná eutektika ve slitinách Al – Cu – Mg spolu s jejich teplotami tání.

Tab. 2.3 Možná eutektika ve slitinách typu Al – Cu – Mg a obsah prvků v nich zastoupených v hm.% [3]

Eutektikum	Al	Cu	Mg	Si	Sn	Pb	Bi	Teplota tavení [°C]
Al-CuAl ₂	67	33	-	-	-	-	-	548
Al-CuAl ₂ -Si	68,1	26,7	-	5,2	-	-	-	525
Al-CuAl ₂ Mg	65	24,5	10,1	-	-	-	-	518
Al-CuAl ₂ Mg-Mg ₂ Si	66,2	23	10,5	0,3	-	-	-	516
Al-CuAl ₂ -Mg ₂ Si	62,3	31,5	3,9	2,3	-	-	-	515
Al-CuAl ₂ -Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ Al ₅ -Si	63,8	28	2,2	6	-	-	-	507
Al-CuAl ₂ -CuAl ₂ Mg	61	33	6	-	-	-	-	507
Al-CuAl ₂ -CuAl ₂ Mg-Mg ₂ Si	60,7	32	7	0,3	-	-	-	500
Al-Sn	0,5	-	-	-	99,5	-	-	288,3
Al-CuAl ₂ -Sn	0,5	0,5	-	-	99	-	-	288
AlBiPb ₃ -Bi	0,5	-	-	-	-	43,5	56	125

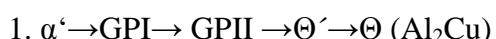
V technických slitinách určených pro tváření, které jsou v rovnovážném stavu, jsou přítomny dvě eutektika. Ty nám určují podmínky volby tepelného zpracování a to teploty:

Al + CuAl₂Mg + CuAl₂(Θ) s teplotou tání 507°C

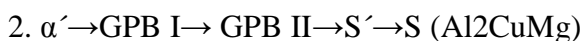
Al + CuAl₂ + Mg₂Si s teplotou tání 515°C.

Z důvodu přítomnosti těchto ternárních eutektik ve struktuře je teplota rozpouštěcího žhání slitin limitována teplotou 505°C a po něm následuje přirozené stárnutí [3]. Jak již bylo zmíněno, prodlevě na teplotě rozpouštěcího žhání je nutno věnovat pozornost a vhodně ji volit například u plátovaných plechů, kde na povrch plechu slitiny Al – Mg – Cu přidáváme další tenký plech z hliníku. Tyto plátované plechy jsou používány hlavně v leteckém průmyslu, kde vykazují velkou odolnost vůči korozi. Při dlouhé prodlevě na teplotě rozpouštěcího žhání by mohlo dojít k difúzi legujících prvků do povrchové vrstvy tvořené Al a tím by došlo ke zhoršení vlastností tohoto plechu.

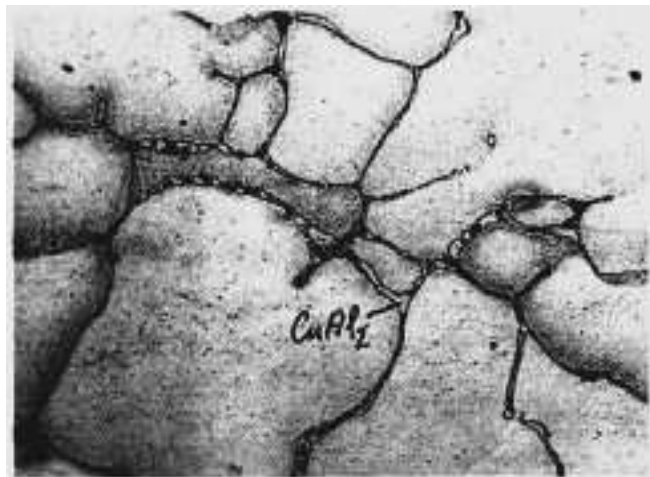
Rozpad přesyceného tuhého roztoku α' na rovnovážný stav se u technických slitin realizuje následovně:



Rozpouštěcí žhání je provedeno za teploty 505°C a následuje rychlé ochlazování nadkritickou rychlostí do vody. Při ponechání na normální teplotě dochází nejprve k rozsáhlé difúzi atomů Cu a tím se vytváří oblasti s vysokým obsahem mědi. Dochází ke vzniku koherentního precipitátu monoatomárních vrstev – tato pásma jsou označována jako Guinier-Prestonova pásma I (GP I). V další fázi vznikají vícevrstvé destičkové útvary, které jsou tvořeny několika monoatomovými vrstvami Cu – tato pásma označujeme jako Guinier-Prestonova pásma II (GP II). Tato pásma GP II mají zjevnou tetragonální stavbu a jsou koherentní s mřížkou základní kovové hmoty. Za vyšších teplot nám roste počet GP II na úkor GP I. Po určité době se začnou objevovat částečně koherentní fáze Θ', které zvyšují tvrdost slitiny. Další průběh je přeměna Θ' na stabilní Θ. Tato fáze je již nekoherentní. To se projeví snížením pevnosti a tvrdosti na minimální výši, ale zvýší se houževnatost a tažnost slitiny [12, 14].



Zóny GPB (Guinier- Presto- Bagariackij) jsou zóny podobné GP zónám s tím rozdílem, že v GPB zónách jsou přítomny také atomy Mg. Vznik těchto fází je konečným stádiem přirozeného stárnutí [3]. Obecně proces je obdobný rozpadu přesyceného tuhého roztoku zmíněného výše.



Obr. 2.7 Struktura litého stavu AlCu4Mg; 250x [12]

Jedna z nejběžnějších fází v duralech je typ CuAl_2 a vytváří síťoví po hranicích zrn. Je znázorněna na obr. 2.7.

3. KOROZE KOVŮ A JEJICH SLITIN

3.1 Úvod

Znehodnocování kovových materiálů chemickým nebo fyzikálně chemickým účinkem okolního prostředí, tj. koroze kovů, je stále závažnějším národohospodářským problémem v celém světě [15]. Neustále stoupá agresivita přírodního korozního prostředí (atmosféra, voda) díky znečišťování průmyslovou činností. V chemickém průmyslu, energetice, elektrotechnice a dalších průmyslových odvětvích jsou požadovány vyšší nároky na odolnost kovů proti korozi.

Odhady, které byly provedeny v některých průmyslových státech, se shodují v tom, že celkové ztráty způsobené korozi jsou přibližně 3 až 4% hrubého domácího produktu. Běžně se soudí, že využitím nejnovějších poznatků protikorozní ochrany by se ušetřilo 20 až 40% ročních nákladů na korozi [15, 16].

3.2 Definice koroze

Pod pojmem koroze materiálu shrnujeme děje vedoucí k jeho rozrušování, u nichž má působení chemických pochodů rozhodující význam. Rozrušování materiálů fyzikálními vlivy nazýváme eroze, obraze, opotřebení. Korozi můžeme definovat jako znehodnocování materiálů způsobené chemickým nebo fyzikálně-chemickým působením prostředí [17].

Koroze postihuje všechny typy materiálů jejich chemickou reakcí s prostředím. Také prostředí, které způsobuje korozi, je velmi rozmanité. Nejrozšířenějším korozním prostředím je zemská atmosféra, jejímuž trvalému působení je vystavena převážná část výrobků. Také jiná prostředí jsou technicky významná, zejména různé půdy, do nichž jsou uložena zařízení, přírodní vody, jako vody říční a zejména mořské, jež působí agresivně na plavidla, přístavní a přehradní zařízení, automobily, letadla aj.

3.3 Rozdělení koroze

Korozi lze dle podstaty rozdělit na dva základní druhy:

1. chemická koroze
2. elektrochemická koroze.

3.4.1 Chemická koroze kovů

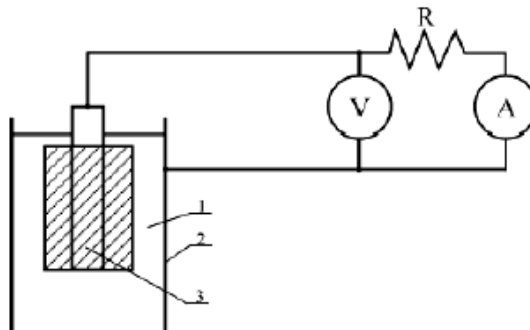
K chemické korozi patří koroze v plynech a neelektrolytech. Probíhá v elektricky nevodivých prostředích. Jedná se o interakci kovu s korozním prostředím, při kterém oxidace kovu a redukce oxidující složky probíhají současně. Zvláštností chemické koroze je, že produkty korozní reakce tvoří vrstvu korozních zplodin přímo na těch místech, kde k reakci došlo. Pokud reakční produkty jsou plynné nebo kapalné, probíhá koroze při různých teplotách stejnou rychlostí a její průběh lze vyjádřit vztahem:

$$m = k_t \cdot t \quad (3.1)$$

kde m je korozní změna [mm/rok]; k_t je konstanta závislá na teplotě; t je čas [18, 19].

3.3.2 Elektrochemická koroze kovů

Elektrochemickou povahu reakcí při korozi kovů ve vodných roztocích elektrolytu lze vysvětlit pomocí korozního článku s činností Leclanchéova článku při vybíjení [15]. Schéma je znázorněno na obr. 3.1.



Obr. 3.1 Leclanchéův článek při vybíjení: 1 – elektrolyt, 2 – korodující zinková elektroda, 3 – oxid manganičitý s grafitovým vodičem, V – voltmetr, A – ampérmetr, R – odpor [15]

V tomto článku dochází k elektrochemické oxidaci a korozi kovového zinku při redukci MnO_2 jako oxidačního činidla. Korodující kov Me představuje anodu, na níž probíhá anodická reakce a která vysílá do roztoku kladně nabitě kationy M^{z+} podle reakce:



kde Me^0 představuje čistý kov, M^{z+} je polarizovaný kov, z počet uvolněných elektronů, e^- je elektron [15].

V anodě se touto reakcí hromadí elektrony, které nemohou samy vstoupit do elektrolytu a anodě udělují zápornější potenciál, to znamená, že ji polarizují. Tyto elektrony proudí ke katodě, kde způsobují redukci oxidačního činidla, jinak řečeno depolarizátoru. Díky tomu se tato reakce nazývá depolarizace. Tento článek nám modeluje činnost korozního makročlánku, který se může vytvořit spojením dvou odlišných kovů v elektrolytu obsahující depolarizátor.

Za anodu se u tohoto článku považuje kov se zápornějším kovovým potenciálem. Koroze je tím rychlejší, čím je větší rozdíl elektromotorických sil obou kovů [18].

Během tohoto korozního procesu se na povrchu kovu může vytvářet ochranná vrstva. Pak se jedná o tzv. pasivaci. Pasivace představuje stav poměrně vysoké korozní odolnosti materiálu vyvolaný zbrzděním anodového děje. Kov v tomto stavu nekoroduje. K pasivaci jsou náchylné zejména Fe, Cr, Ni, Al, Ti a některé další kovy [18]. Pasivita má veliký význam, protože může snížit nebo dokonce zcela omezit korozní poškození kovů.

3.4 Vliv korozního prostředí

3.4.1 Atmosférická koroze

Tento druh koroze se vyskytuje nejčastěji, protože většina kovových výrobků plní svou funkci právě v atmosféře. Jedná se o proces, při němž přecházejí ionty kovu z krystalové mřížky do korozního prostředí nebo zůstávají ve formě zplodin na povrchu materiálu. Intenzita koroze v atmosféře je ovlivněna několika vlivy a to vlhkostí, teplotou a znečištěním vzduchu. Tato koroze má elektrochemický charakter, protože probíhá pod velmi tenkou vrstvou vody, která obsahuje některé složky z atmosféry, jako je oxid siřičitý, oxid uhelnatý, amoniak,

kyselina chlorovodíková a aerosoly. Vodní film o malých tloušťkách 50 až 150 μm se tvoří díky kondenzaci vodních par obsažených ve vzduchu [20, 21].

Korozní odolnost Al a jeho slitin v atmosférických podmínkách je velmi dobrá hlavně u slitin neobsahujících Zn, Cu nebo Ni. Důvodem je tvorba ochranné vrstvy oxidů a to oxidu hlinitého.

Průměrná hloubka korozního napadení závisí na charakteru atmosférického prostředí a době expozice. Na kinetiku atmosférické koroze má značný vliv chemické složení Al slitin. Nepříznivě působí hlavně Cu a Zn. V silně znečištěném průmyslovém prostředí jsou slitiny Al se Zn náchylné na korozní praskání a korozi po vrstvách. Slitiny AlMgCu jsou méně odolné než čistý Al [3, 15].

Nejrozšířenějším stimulem atmosférické koroze je oxid siřičitý. Hlavně u Al je jeho vliv s porovnáním s jinými kovy podstatně menší, protože množství absorbovaného SO_2 na povrchu Al je malé. Projevem koroze je přírůstek hmotnosti, protože korozní produkty silně lpí na povrchu.

3.4.2 Koroze ve vodách

Z koroze v kapalinách má největší význam koroze ve vodách. V technické praxi se setkáváme v převážné míře s vodami, kde jsou rozpuštěny kyseliny nebo zásady, které ovlivňují intenzitu koroze. Jedná se o elektrochemický děj, jehož rychlost může být ovlivněna řadou neelektrochemických činitelů, které se mohou projevovat samostatně, jako jsou například chemické děje v kapalinách, vliv mechanických nečistot, kavitace, vliv mikroorganismů a další. S rychlostí je nejvíce spjato množství kyslíku ve vodě. Je velice důležité snížit jeho množství na minimum buď uzavřením vodních systémů, odplynováním nebo chemickými činidly [20].

Hliník a jeho slitiny jsou v čisté destilované vodě až do bodu varu odolné. Pasivní vrstva vzniklá ve vodě má vyšší ochrannou účinnost než pasivní vrstva vzniklá v atmosférických podmínkách. Struktura vrstvy na povrchu Al, vzniklá vyvařením ve vodě i utěsněním pórů, proto zvyšuje korozní odolnost [3, 15].

V mořské vodě mají Al a jeho slitiny relativně větší odolnost než jiné konstrukční kovové materiály. Průměrná rychlost koroze hliníku a jeho slitiny, např. AlMn1, v mořské vodě je 8 μm za rok [17]. Odolnost klesá v pořadí Al 99,9%, AlMg3, AlMgMn, AlMg5 [3, 15].

3.4.3 Půdní koroze

Díky tomu, že půda je tvořená jak tuhou tak i kapalnou fází, jedná se o zvláštní případ koroze v roztocích elektrolytů. Z korozního hlediska má základní význam kapalná fáze, zastoupená vodným roztokem elektrolytu s různým množstvím rozpuštěných plynů. Plynou fází půdní struktury tvoří kyslík (10 – 20%), dále dusík (70 – 80%) a CO_2 (0,1 – 10%) [20].

3.4.4 Roztoky solí

Chování Al a jeho slitin vůči vodným roztokům solí je ovlivněno jednak alkalitou nebo aciditou roztoků, tedy pH, a jednak charakterem aniontů a kationtů. Neutrálně reagující soli působí jen v malé míře. Soli slabých kyselin a zásad ovlivňují rozpouštění kyselou nebo alkalickou reakcí svých roztoků [15]. Z aniontů se nejvíce projevují chloridy. Agresivita chloridů je způsobena malou molekulou a tím i schopností pronikat oxidovou vrstvou.

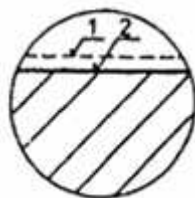
3.5 Druhy korozního napadení

Vliv určitých faktorů při různých podmínkách interakce kovu s prostředím se projevuje nejen různou rychlostí koroze, ale i rozdílnými druhy korozního napadení.

Koroze může napadat celý objem kovu nebo slitiny, anebo může porušovat jejich strukturu. Korozi, která se projevuje nezávisle na struktuře kovu nebo slitiny, dělíme vzhledem ke stupni rovnoměrnosti na rovnoměrnou, nerovnoměrnou a skvrnitou, bodovou neboli důlkovou a nitkovou [15].

a) Rovnoměrná koroze

Jedná se o druh koroze, která je v atmosférických podmínkách nejrozšířenější. Rovnoměrná koroze, která se projevuje stejnoměrným rozpouštěním po celém povrchu, dovoluje vypočítat pravděpodobnou životnost zařízení. Při styku kovu s korozním prostředím začíná korozní děj probíhat nejprve na aktivních místech, kde aktivita míst je určena korozními podmínkami a počet míst na povrchu je závislé na reaktivitě kovu a prostředí za daných definovaných podmínek. Rovnoměrné korozní napadení je vyobrazeno na obr. 3.2 [17, 21].



Obr. 3.2 Rovnoměrné korozní napadení; 1 – původní povrch, 2 – povrch po napadení [17]

b) Nerovnoměrná a skvrnitá koroze

Podobně jako u rovnoměrné koroze začíná tento druh korozního napadení v korozních centrech. Jsou-li tato místa z povrchu odstraněna a koroze je tím na této části povrchu zpomalena ať již z důvodu nižší aktivity kovu nebo z důvodu zmenšení aktivity prostředí pro snížení difúze vrstvou korozních zplodin, dochází k rozšíření koroze do stran. Tím vznikají skvrny, které nezasahují do velkých hloubek a dalším působením atmosféry se skvrny spojují a postupně se vytváří napadení rovnoměrné. Tento druh koroze je nazýván jako skvrnité napadení.

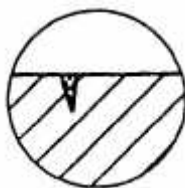
Heterogenita vlastností kovů, prostředí, složení korozních zplodin, rozdílná rychlost přesunu složek prostředí i zplodin v různých částech povrchu kovu vyvolává nerovnoměrné napadení. Příčinou tohoto druhu korozního napadení bývají koncentrační články, styk korozně odlišných kovů, teplotní rozdíly a další. Příklad nerovnoměrné koroze je uveden na obr. 3.3 [17, 21].



Obr. 3.3 Nerovnoměrná koroze [17]

c) *Bodová koroze*

Tento druh korozního napadení je obzvláště nebezpečný u materiálů odolných proti rovnoměrné korozi. Vzniká obdobně jako důlková koroze, ale zatímco důlková koroze se vyznačuje malým poměrem hloubky k šířce důlků, u bodového napadení je tomu naopak. Při malém úbytku materiálu může vést k rychlé performaci i velké tloušťky. Probíhá v roztocích obsahujících chlor, brom, jod, jejich soli, zejména halogenidy těžkých kovů nebo chlornany [15, 21]. Ionty těchto zmíněných kovů pronikají ochrannou vrstvou oxidů na hliníku mnohem snáze než jiné ionty. Na napadených místech nastává rychlá koroze postupující do hloubky a může způsobit úplné proděravění. Tento druh koroze se začíná nejdříve projevovat v místech, kde není povrchový film spojitý, nebo v místě vad, které ústí na povrch.



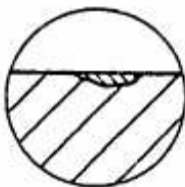
Obr. 3.4 Bodová koroze [17]

d) *Štěrbínová koroze*

Tento druh koroze do jisté míry souvisí s bodovou korozí. Probíhá v kapilárách nebo v místech se špatným oběhem prostředí. Tím vznikají koncentrační články urychlující korozi v aktivním stavu. Rozdílná koncentrace iontů v elektrolytu, rozdíly v obsahu kyslíku na povrchu kovu mohou vyvolat koncentrační článek a dochází k rozpouštění kovu na okraji nebo uvnitř štěrbin.

e) *Důlková koroze*

Jestliže nerovnoměrné napadení povrchu kovu nebo slitiny se projevuje relativně malým poměrem hloubky k šířce a tento poměr zůstává zachován i při dalším průběhu koroze, tak se jedná o důlkovou nebo také skvrnitou korozi. Pro vznik důlkové koroze jsou významné hlavně strukturní různorodosti povrchu kovu, obsah korozních aktivátorů v elektrolytu a tuhé složky na povrchu kovu.



Obr. 3.5 Důlková koroze [17]

f) *Nitková koroze*

U nitkové koroze se v podstatě uplatňuje stejný mechanismus jako při štěrbinové korozi. Dochází k ní zvláště pod vrstvou organických povlaků na oceli (konzervační prostředky, nátěry). Napadení se šíří ve tvaru tenkých nitek mikroskopickými kanály mezi povlakem a povrchem kovu.

g) Selektivní napadení

Slitiny s vícefázovou strukturou korodují v některých prostředích tak, že se korozní napadení projeví jen na jedné fázi. O selektivní napadení jde v tom případě, že korodující fáze je ve struktuře přítomna v malém množství. Tvar je závislý na tvaru a rozložení korodující fáze.

V některých případech mohou korodovat jen určitá zrna jednofázové struktury, celá pásma zrn s odlišnou velikostí, segregáty nebo precipitáty [17].

h) Mezikrystalové napadení

Jedná se o jednu formu napadení s možností iniciace bodovou korozí. Jde o případ, kde koroze hranic zrn je rychlejší než koroze vlastního zrna. Dochází ke zhoršení mechanických vlastností materiálu. Koroze může probíhat po hranicích všech zrn nebo jen některých [21]. Napadení může být také plošně omezeno a vytvářet shluky vlivem heterogenity prostředí nebo odlišností vlastností hranic zrn v určité oblasti kovu. Může pronikat do značné hloubky popř. i celým průřezem.

i) Korozní praskání

Mechanismus korozního praskání závisí především na typu korozního prostředí, na teplotě a na velikosti faktoru intenzity napětí. Korozní napadení je intenzivnější než napadení, které by odpovídalo součtu poškození při odděleném působení těchto vlivů. Citlivost na korozní praskání ovlivňuje chemické složení kovu, velikost vnitřního pnutí, stupeň deformace, heterogenita a dále hodnota elektrochemického potenciálu a schopnost kovu na pasivaci [15, 17]. Větší vliv na korozní praskání mají slitiny kovů. Porušení může být interkrystalické nebo traskrystalické.

j) Korozní únava

Podobně jako v případě korozního praskání i v případě korozní únavy dochází k výrazné degradaci únavových charakteristik kovových materiálů. Když je materiál vystaven střídavému namáhání a současně koroznímu prostředí, snižuje se mez únavy a dochází ke korozní únavě. Hlavním rozdílem mezi korozní únavou a korozním praskáním je v tom, že při korozní únavě je kov namáhán střídavým napětím. Trhliny jsou hlavně transkrystalické a větvené.

3.6 Hlavní činitelé ovlivňující korozi

Na vznik a na průběh korozního pochodu působí řada vlivů. Při korozním procesu se jen ve výjimečných případech uplatňuje pouze jediný vliv. Jediný působící činitel ovlivňuje často několik pochodů nebo stavů, které přímo či nepřímo souvisí s průběhem reakce kovu s prostředím. Někdy je obtížné určit, který z působících činitelů a který z jeho účinků se projeví jako rozhodující pro průběh koroze v daných podmínkách.

Vlivy, které se mohou uplatnit při korozi, lze rozdělit do tří skupin [15]:

1. vlivy dané stavem materiálu
2. vlivy dané stavem korozního prostředí
3. vlivy spojené s konstrukcí výrobku nebo zařízení.

3.6.1 Stav materiálu

Údaje o korozní odolnosti materiálu se obvykle vztahují na kov nebo slitinu, jež odpovídají svým chemickým složením příslušné normě nebo technickým podmínkám. O korozní odolnosti materiálu rozhoduje obsah nečistot, struktura materiálu a stav jeho povrchu. Nečistoty kovového materiálu mohou být dvojího druhu. Jednak je možné považovat za nečistoty všechny složky, které nejsou záměrnými legovacími přísadami. Jedná se o síru v oceli, železo v různých slitinách (hořčík, hliník) apod. Druhým typem nečistot jsou látky, které se dostávají do povrchových vrstev při jeho zpracování nebo použití. Jsou to okraje, vměstky, méně ušlechtilé kovy atd. Lze říci, že každá nečistota může urychlit korozní pochod.

Nečistoty se projevují již v počáteční fázi korozního procesu, kdy mohou ovlivnit počátek celkové koroze a její charakter. Na korozní vliv nečistot jsou různé materiály různě citlivé. Struktura kovového materiálu je další vlastností významnou pro korozi. Pro reakci kovu s prostředím má vliv orientace jednotlivých krystalů kovu a energetické poměry v krystalové mřížce.

Kromě nečistot a struktury ovlivňuje průběh koroze také drsnost povrchu. Drsné povrchy snáze reagují s prostředím než hladké. Drsný povrch má celkově větší aktivní plochu. Při atmosférické korozi se na drsném povrchu vytváří vrstva vlhkosti a déle se na něm udržuje než na hladkém povrchu [15].

3.6.2 Stav korozního prostředí

Korozní prostředí se uplatňuje nejen svým chemickým složením, ale i teplotou, tlakem a relativním pohybem ve vztahu k povrchu kovového materiálu.

Zvyšováním teploty prostředí se vytvářejí předpoklady pro urychlení korozní reakce. Zvýšení teploty se projevuje nepříznivě hlavně u procesů s vodíkovou depolarizací a při korozi v plynech. U procesů podmíněných kyslíkovou depolarizací může mít zvýšení teploty opačný účinek.

Tlak kapalného korozního prostředí se může projevit svým mechanickým účinkem a ve spojení s korozním účinkem prostředí může urychlit některé formy strukturního napadení kovu. Významné je působení tlaku nad elektrolytem, který ovlivňuje rozpustnost plyných složek a zejména u procesů probíhajících s kyslíkovou depolarizací vede ke zvýšení koroze.

Pohyb korozního prostředí jak kapalného tak plyného je velmi častým činitelem, který se při korozi uplatňuje. Urychlení transportních pochodů, jež je s ním spojeno, vede obvykle ke zvýšení koroze [15].

3.6.3 Konstrukce výrobku

Při praktickém použití kovových konstrukčních materiálů může někdy materiálová skladba nebo konstrukční řešení výrobku vytvořit podmínky, za nichž se chování materiálu bude lišit od případu, kdyby uvažovaným podmínkám korozního prostředí byl vystaven výrobek stejného konstrukčního materiálu. K nejčastějším vlivům této skupiny patří kontakt s jiným materiálem, konstrukční uspořádání některé části zařízení a mechanické namáhání, jakému je určitá část výrobku vystavena.

Z elektrochemické koroze plyne, že každé přímé elektricky vodivé spojení dvou kovů, které jsou ponořeny do elektrolytu, představuje potenciální korozní článek, v němž bude urychlena koroze kovu méně ušlechtilého.

Škodlivý může být i kontakt kovu s nekovovým materiálem, zejména jde-li o materiál navlhavý, např. dřevo. Tato spojení vytvoří snadno podmínky pro činnost článků s různým

provzdušněním a někdy se při tom může uplatnit i agresivní výluh některé složky nekovového materiálu [15].

Podobné místně zhoršené podmínky mohou nastat i bez přítomnosti jiného materiálu jen nevhodným konstrukčním uspořádáním. Štěrbiny, rozdíly v proudění nebo teplotě média, podmínky pro tvorbu usazenin, narušování ochranných vrstev a další jsou okolnostmi, které zvětšují rozdíl mezi skutečným rozsahem napadení od údajů o agresivitě prostředí.

3.7 Volba ochrany kovů proti korozi

Poznatky o mechanismu a kinetice korozních dějů umožňují odvodit základní možnosti jak korozi zabránit nebo ji aspoň zpomalit.

Pokud jde o technická hlediska ochrany proti korozi, lze metody ochrany proti korozi rozdělit na [17]:

1. volba materiálu a ovlivnění jeho odolnosti úpravou složení
2. úprava korozního prostředí
3. úprava konstrukce a výrobní technologie
4. elektrochemická ochrana
5. ochranné povlaky
6. kombinace metod ochrany proti korozi.

a) Volba materiálu a ovlivnění jeho odolnosti úpravou složení

Vzhledem k poznatku, že různé kovové materiály za srovnatelných korozních podmínek korodují různou rychlostí nebo různými morfologickými formami, je možné jako základní možnost zvládnutí koroze označit volbu vhodného konstrukčního materiálu. Přitom je možné využívat různých specifických vlastností různých kovů a jejich slitin, jako je termodynamická stálost, schopnost snadné a účinné pasivace nebo vytváření tlustších vrstev korozních zplodin se schopností účinné ochrany.

Vhodnou úpravou složení kovů je možné zlepšit pasivovatelnost materiálů (např. přísady ušlechtilých prvků do pasivovatelných kovů a slitin nebo do antikorozních ocelí), odolnost slitiny v neoxidujících kyselinách přísadami kovů zvyšujících elektrochemickou ušlechtilost nebo přepětí vylučování vodíku, popř. zlepšit ochranné vlastnosti vznikajících tlustých vrstev korozních zplodin.

b) Úprava korozního prostředí

Některé součásti korozního prostředí mají rozhodující úlohu na průběh koroze, je tedy možné v mnohých případech dosáhnout účinné protikorozní ochrany záměrnou změnou složení korozního prostředí. Mohou se zde uplatnit dva principy ochrany, které se od sebe výrazně liší. Jedním z nich je odstranění korozně aktivní složky ze systému. Druhý spočívá v přísadě takových látek, jež průběh koroze zpomalí.

Aplikace inhibitorů koroze, látky, které svou přítomností v prostředí brzdí průběh koroze, patří k nejvýznamnějším metodám ochrany. Inhibitory působí nejrozumnějšími mechanismy, např. že povrch kovu pasivují svými oxidačními schopnostmi, případně blokují povrch kovu nebo brzdí průběh některé dílčí korozní reakce (vylučování vodíku) [17].

c) Úprava konstrukce a výrobní technologie

Je-li z analýzy systému kov – prostředí – korozní podmínky zřejmé, že korozní rozrušení kovu úzce souvisí s některými specifickými rysy zařízení, jež jsou dány jeho konstrukcí nebo

technologii výroby, je možný zásah do korozního děje pomocí ovlivnění konstrukce a výrobní technologie daného zařízení.

Koroze zmenšuje podle charakteru napadení průřez materiálu nebo zhoršuje jeho mechanické vlastnosti. Při konstrukci strojů a zařízení je tedy třeba uvažovat tyto změny během koroze. Volí se materiály, u kterých k podobným změnám nedochází, nebo se při použití kovů vhodně dimenzují průřezy součástí a zařízení. V druhém případě se tedy zvětšuje průřez materiálu z hlediska pevnosti zařízení o průřez, který bude znehodnocen korozí během provozu a který bývá označován jako přídavek na korozi [17].

d) Elektrochemická ochrana

V některých případech koroze v elektrolytech je třeba využít těchto způsobů elektrochemické ochrany:

- a) katodická ochrana
- b) anodická ochrana.

Funkce katodické ochrany je složitá z toho důvodu, že katodickými elektrochemickými reakcemi je ovlivněno složení korozního prostředí, které je v bezprostředním kontaktu s katodicky polarizovaným chráněným kovem, čímž může napomáhat brzdění koroze nebo účinnost ochrany snížit nebo ji úplně zrušit.

Anodická ochrana je zvlášť vhodná pro kovy, pro které je typické použití v pasivním stavu. Anodická ochrana využívá oxidačního účinku anodické polarizace [17]. Pasivita, která bezprostředně souvisí s oxidačním charakterem prostředí, je proto vhodná pro vyvolání nebo stabilizaci anodické polarizace. Tento způsob ochrany umožňuje používat pasivních materiálů v prostředích, jež by samy svými oxidačními vlastnostmi nezajistily dostatečně stabilní nebo trvalé pasivity.

e) Ochranné povlaky

Nejrozsáhlejší skupinou metod protikorozní ochrany je vytváření různých typů ochranných povlaků (kovových, anorganických nekovových i organických) nejrozmanitějšími postupy. Funkce těchto povlaků není založena jen na izolaci chráněného kovu od korozního prostředí. Mechanismus jejich ochranného působení je velmi rozmanitý od možnosti změny vlastností korozních zplodin přes účinnost elektrochemickou až po schopnost inhibovat korozi změnou složení pronikajícího prostředí [17]. Je nutno si uvědomit, že z hlediska korozní odolnosti jsou pro jednotlivé kovy rozhodující vlastnosti jejich povrchu. To umožňuje nahradit drahé konstrukční materiály s vysokou korozní odolností vhodně tlustými povrchovými povlaky těchto kovů nanesenými nejrozličnějšími metodami, např. plátováním, nástříky, chemickým nebo elektrochemickým pokovením.

f) Kombinace metod ochrany proti korozi

Pro mnohé korozní systémy je výhodné kombinovat dvě nebo více metod protikorozní ochrany. V technické praxi jsou kombinované protikorozní ochrany zcela běžné. Nutná je především kombinace metody ochrany volbou vhodného materiálu a ochranným povlakem. Důvody této kombinace často vyplývají z obtížnosti vytvořit pro některé součásti vhodné ochranné vrstvy z důvodů rozměru, tvaru atd.

Je nutné brát také v potaz skutečnost, že nevhodným konstrukčním řešením by mohlo dojít k znehodnocení korozní odolnosti materiálu a nevhodnými kombinacemi materiálů je též možné zcela znehodnotit jinak vysoce odolné kovy anebo ochranné povlaky.

4. KOROZE HLINÍKU A HLINÍKOVÝCH SLITIN

Hliník a jeho slitiny mají jako konstrukční materiály řadu výhod, což spolu s jejich dostupností umožňuje široké využití. Vedle příznivých korozních vlastností jsou hlavními přednostmi malá hustota a s tím související hmotnost, dále zdravotní nezávadnost, dobrá elektrická a tepelná vodivost a snadná obrobitelnost. Množství slitin hliníku je značně široké a to dovoluje připravit materiály různých mechanických vlastností podle požadavků jednotlivých případů použití i při zachování výhodných vlastností z hlediska korozní odolnosti.

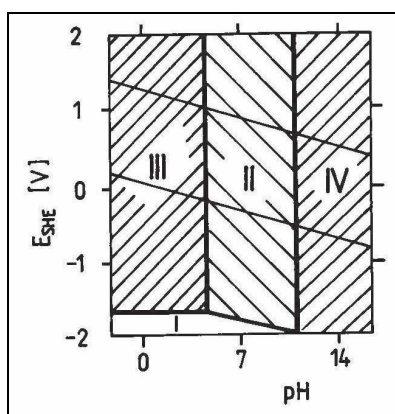
4.1 Korozní charakteristika

Hliník je velmi reaktivní a lehce oxidovaný prvek. I když má velkou chemickou reakční schopnost, chová se často jako korozně stálý kov v důsledku ochranného účinku oxidické vrstvy. Její vlastnosti a odolnost jsou proto většinou rozhodující pro praktické použití hliníku a jeho slitin.

Dobrá korozní odolnost Al a jeho slitin je tedy hlavně v atmosférických podmínkách. Dobrá korozní odolnost má ale řadu omezení, při jejichž překročení dochází k významné korozní degradaci hliníku [3].

Hliník je neušlechtilý kov, čemuž nasvědčuje negativní elektronový potenciál (standardní potenciál Al je roven $-1,663\text{V}$ a leží mezi Mg s potenciálem $-2,36\text{V}$ a Ti s potenciálem $-1,54\text{V}$). Předpokládá se, že ponořením do elektrolytu dochází k anodickému rozpouštění Al a vzniku Al^{3+} a současně také vzniká Al^+ , který následně reaguje s vodou. Z definice koroze plyne, že její příčinou jsou samovolně probíhající děje mezi materiálem a prostředím [3]. Termodynamickým principem koroze je termodynamická nestálost kovů v různých prostředích spojená s jejich přechodem do stálejšího stavu za vzniku zplodin. Význam termodynamiky při praktickém řešení korozní odolnosti hliníku a jeho slitin je zejména v tom, že umožní předem určit podmínky, za kterých je koroze možná.

Významným příkladem aplikace termodynamických výpočtů koroze jsou tzv. diagramy potenciál – pH podle Pourbaixa. Diagram je rozdělen na tři, respektive čtyři oblasti a to oblast imunity, kde koroze neprobíhá, oblast pasivity, kde je koroze zpomalena vznikem stabilních, málo rozpustných korozních zplodin a oblast aktivity a transpasivity, kde dochází k intenzivnímu koroznímu poškození [3, 22]. Pourbaix diagram potenciál – pH pro hliník je znázorněn na obr. 4.1.



Obr. 4.1 Pourbaix diagram pro systém Al – H_2O

I- oblast imunity, II- oblast pasivity, III- oblast aktivity, IV- oblast transpasivity [3]

Korozní odolnost můžeme hodnotit podle termodynamické ušlechtilosti Al, tedy podle jeho imunity anebo podle jeho praktické ušlechtilosti, která v sobě zahrnuje imunitu a pasivitu.

Z uvedeného diagramu současně vyplývají hraniční podmínky korozní odolnosti. V pasivní oblasti se na povrchu Al vytváří tenká vrstva Al_2O_3 , která dosahuje tloušťky 10^{-10} až 10^{-6}m . Konečná tloušťka ochranné vrstvy závisí na podmínkách prostředí, na přítomnosti aniontů, kationtů, na teplotě a pH. Vznikem vrstvy se mění hodnota elektronového potenciálu kovu na kladnější [3, 15].

I když termodynamika umožňuje předpovědět, zda v systému bude docházet ke koroznímu poškození, neurčuje rychlost korozního napadení. Mezi termodynamickou pravděpodobností koroze a její rychlostí není totiž téměř žádná souvislost. Zákonitosti, které by popisovaly kinetiku koroze, a to hlavně při dlouhodobé aplikaci hliníku, nejsou dosud plně známy, což vede k nutnosti opírat se při hodnocení koroze tohoto konkrétního materiálu v elektrolytech o praktické zkoušky nebo o empirické zkušenosti [3].

Korozní odolnost Al a jeho slitin je v podstatě dána fyzikálně – chemickou stabilitou ochranné oxidové vrstvy. Ta závisí na řadě faktorů, které byly zmíněny, tedy na přítomnosti kationtů a aniontů v roztoku, množství kyslíku, teplotě atd. Z aniontů se nepříznivě projevují halogeny, především Cl, protože porušuje celistvost ochranné vrstvy. Anionty oxidačního charakteru naopak podporují pasivaci. Nepříznivě se projevují kationty podporující vznik mikročlánků, např. Cu^{2+} . Kationty, které potlačují korozi jsou ty, které brzdí katodickou korozní reakci tvorbou nerozpustných povrchových vrstev na Al. Vliv kyslíku je nepříznivý.

Teplota hraje také významnou úlohu v kinetice korozního procesu. Mění charakter korozních produktů i charakter korozního napadení. Pasivační a aktivační účinky prostředí zintenzivňuje také proudění elektrolytu. Nepříznivě působí velké napětí, které vede k poškození pasivační vrstvy a ke vzniku specifických forem korozní degradace.

4.2 Vliv chemického složení na odolnost proti korozi

Korozní odolnost Al se většinou zvyšuje se stoupající čistotou hliníku. Vliv nečistot na chemickou stálost závisí především na prostředí. Z toho důvodu je těžké seřadit prvky podle škodlivosti do určitého pořadí. Jejich vliv závisí na tom, zda jsou přítomny v tuhém roztoku nebo ve formě heterogenních částic. Tyto fáze vyloučené na hranicích zrn jsou zvláště nebezpečné, protože jsou ušlechtilější než kovový základ, proto se nerozpouštějí v elektrolytu a vyvolávají anodické rozpouštění okolní kovové hmoty. Příměsi s výjimkou Mn jsou vůči Al katodické. Podstata příznivého působení Mn je v tom, že vytváří fázi MnAl_6 , která váže Fe na intermetalid $(\text{MnFe})\text{Al}_6$. Ten vytváří při tavení strusku, jejíž odstranění znamená vyloučení negativního vlivu Fe na korozi Al [3, 15].

Pro korozní odolnost hliníkových slitin je rozhodující, zda se jedná o slitiny s Cu nebo bez přítomnosti Cu. Slitiny hliníku bez Cu mají prakticky stejné korozní vlastnosti jako hliník o čistotě 99,5%. Mědí se snižuje korozní odolnost vůči mořské vodě. Slitiny s mědí jsou například AlCuMg, AlCuMgSi, AlCuMn, AlCuMg, legované Fe a Ni, AlMgCuSi a AlZnMgCu. Pro zvýšení korozní odolnosti se plátují čistým Al nebo slitinou Al – Zn [3, 15].

Základní korozní vlastnosti Al slitin jsou dané kritérii jejich pasivního stavu a parametry kritických hodnot korozního procesu. Korozní potenciál je v reálných podmínkách odlišný od potenciálu standardního. Je dán obsahem a elektrochemickým charakterem legovacího prvku. V tab. 4.1 jsou uvedeny ustálené korozní potenciály slitin Al v 3% NaCl.

Tab. 4.1 Ustálené korozní potenciály slitin Al v 3% NaCl [3]

Slitina	E_{kor}
Al 99,95%	-520
Al+6,06%Zn	-780
Al+5,64%Mg	-660
Al+0,2-1,1%Fe	-510
Al+ 0,1%Ti	-510
Al+1,55%Si	-510
Al+0,34%Cu	-500
Al+0,8%Cu	-440
Al+6,10%Cu	-410

Přítomnost intermetalických sloučenin v Al slitinách se na korozní odolnosti odrazí podle toho, jaký elektrodový charakter vůči Al, resp. tuhým roztokům Al, mají. $FeAl_3$, $NiAl_3$, $CuAl_2$, $MnAl_6$, Al_2CuMg jsou v 3% NaCl katodami, narušují kontinuitu pasivní vrstvy a tím vytváří podmínky pro vznik lokální bodové koroze.

Intermetalidy anodového charakteru, jako jsou např. Mg_2Si , Al_2MgSi , $MgZn_2$, také narušují pasivní vrstvu na povrchu Al slitin.

4.3 Druhy koroze u hliníku a jeho slitin

Korozní odolnost Al a jeho slitin je determinována fyzikálně – chemickou stabilitou oxidické vrstvy na povrchu.

Prostředí může působit na hliník třemi různými způsoby [3, 15]:

1. základní kov není výrazněji napadán. Oxidická vrstva roste rovnoměrně a potlačuje další korozi
2. vzniká lokální napadení na porušených místech oxidické vrstvy nebo na hranicích zrn, které pak může postupovat i do hloubky materiálu
3. oxidická vrstva se rozpouští agresivním působením prostředí, které má ve většině případů vliv i na základní kov.

Rovnoměrné napadení probíhá např. v hydroxidu sodném a draselném a v halogenových kyselinách, proto se používají jako mořící prostředky. V případě, že se na povrchu tvoří ochranné vrstvy, může se napadení s časem zpomalovat, nebo úplně zastavit. Rovnoměrná koroze probíhá většinou v atmosféře, protože vznikající korozní produkty zacelují existující defekty v povrchové vrstvě a brzdí napadení. To se po dlouhém čase prakticky zastavuje a vzniká tlustá šedá oxidická vrstva.

Porušení ochranné oxidické vrstvy může být způsobeno přítomností některých aniontů v korozním prostředí, heterogenitou struktury pasivní vrstvy a přítomností napětí, což vede ke ztrátě její integrity. Za těchto podmínek dochází k destrukci materiálu některou ze specifických korozních forem. Mezi specifické korozní formy Al a jeho slitin zařazujeme bodovou korozi, korozi mezikrystalovou a korozi po vrstvách. Za přítomnosti mechanického napětí může docházet k destrukci korozním praskáním v podmínkách statického napětí, ke korozní únavě při cyklickém zatížení, anebo k vibrační korozi.

K dalším druhům koroze patří koroze způsobená konstrukčním řešením. Jedná se o galvanickou korozi při vodivém kontaktu s jiným kovem, případně s jinými hliníkovými slitinami, dále štěrbinová koroze v kontaktu s nekovy a nitková koroze pod ochranným nátěrem.

Bodová koroze

Mechanismus bodové koroze souvisí s lokálním porušením oxidické vrstvy při dosažení potenciálu jejího průrazu. Protože hliník má mezi technickými kovy relativně nejzápornější hodnotu tohoto potenciálu ($-0,45\text{V}$ v $0,1\text{mol/l NaCl}$), i odolnost hliníkových slitin vůči bodové korozi závisí na stabilitě jejich pasivního stavu, což souvisí s jejich složením a obsahem aniontů v elektrolytu, které tuto specifickou formu koroze vyvolávají.

K aniontům, které vyvolávají bodovou korozi patří Cl^- , B^- , J^- , které pronikají vrstvou přes defektní místa a porušují elektrochemickou homogenitu jejího povrchu. Tím dochází ke vzniku lokální mikroanody obklopené řádově většími katodami vniklého kovu. Vysoká intenzita anodické reakce vyvolává vznik korozních poruch pittingů. Jejich plošná koncentrace souvisí s jejich hloubkou, proto koncentrace hlubokých pittingů je obvykle menší než v případě mělkých pittingů.

Z hlediska posuzování odolnosti Al slitin je důležitá i hodnota potenciálu stabilního růstu pittingu, schopného stimulovat průnik iontů Cl^- do povrchu kovu. Vzniku pittingu předchází úsek jeho iniciace, který je spjat s pozorovatelnou fluktuací proudu při polarizaci. Rozdíl potenciálu průrazu pasivní vrstvy a repasivace v pittingu je mírou odolnosti vůči bodové korozi, tzn. čím větší je jeho hodnota, tím je vyšší odolnost vůči korozi. Stanovení potenciálu je také důležitý z důvodu ochrany Al slitin před bodovým napadením. Je důležité posunout potenciál pod hodnotu potenciálu repasivace [3].

Tvorba bodových poruch souvisí také s krystalografickou orientací matrice a s rozložením anodického a katodického potenciálu sekundárních fází. Mezi anodické fáze patří částice Mg_2Al_3 a katodické fáze např. FeAl_3 a CuAl_2 . Anodická reakce ve vrcholu pittingu vede v prostředí s ionty Cl^- ke vzniku korozních produktů. Hydrolýzou se snižuje hodnota pH, což snižuje možnost spontánní repasivace.

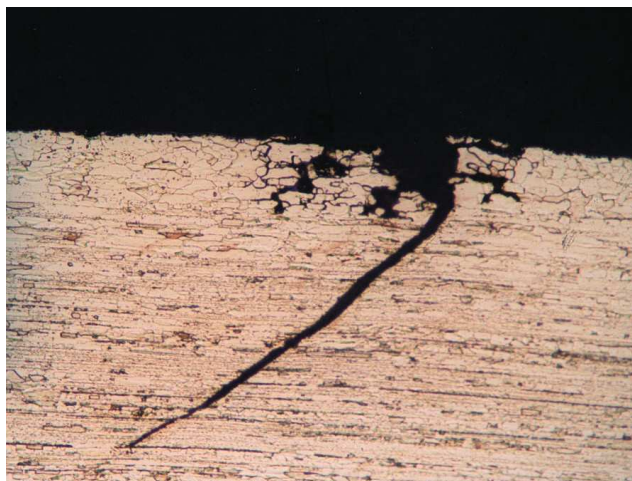
Tento druh koroze je u Al slitin nejrozšířenějším typem jejich lokální koroze s nepříznivými dopady na mechanické vlastnosti [3]. Dochází totiž v závislosti na dalších podmínkách k rozvoji další formy koroze.

Mezikrystalová koroze

Je to jedna z forem napadení s možností iniciace bodovou korozí. U Al slitin se termín mezikrystalová koroze uplatňuje jen u rekrytalizovaných struktur. Probíhá po malouhlových hranicích subzrn s vysokou koncentrací dislokací.

Její elektrochemický výklad se opírá o pasivaci zrn tuhého roztoku a aktivní stav jejich hranic, který souvisí s existencí anodických sekundárních fází, např. CuAl_3 a katodických fází CuAl_2 . U slitin s mezikrystalickým vylučováním anodických fází je mezikrystalová koroze závislá na formě jejich vylučování.

Mezikrystalová koroze probíhá i u čistého Al při teplotách nad 160°C a souvisí s absorpcí příměsí na hranicích zrn. Jejich katodický charakter vyvolává vznik OH^- iontů, které porušují pasivní stav hranic. Příklad mezikrystalové koroze je na obr. 4.2.



Obr. 4.2 Příklad mezikrystalové koroze s trhlinou u slitiny AlZn7Mg2,5Cu; 100x [3]

Koroze po vrstvách

Jedná se o specifický druh podpovrchové koroze výkovků a vývalku a probíhá rovnoběžně s jejich deformovaným povrchem a je provázena rozvrstvením a vznikem trhlin v tomto směru. Koroze po vrstvách může probíhat po hranicích zrn, po deformovaných hranicích dendritů ale i transkrystalicky.

Hlavní příčiny vzniku koroze po vrstvách souvisí s orientací krystalitů tuhého roztoku a sekundárních fází ve směru deformace a tepelným zpracováním. Vyskytuje se u slitin s vysokou koncentrací legur nebo příměsí a s jejich nerovnoměrným rozložením.

U hliníkových slitin je tento druh koroze charakterizován konstantní rychlostí průběhu na rozdíl od jiných druhů koroze. Dochází k ní za atmosférických podmínek za přítomnosti Cl^- iontů a vede k úplné degradaci pevnostních vlastností.

Náchylnost ke korozi po vrstvách souvisí s chemickým složením a tepelným zpracováním. Zvyšují ji legury Fe, Cr a jejich sloučeniny s dalšími prvky, jako jsou Mn, Zr, V a Ti [3]. Nízkou korozní odolnost mají čerstvě zakalené slitiny, protože se v nich výrazně projevuje anodický charakter tuhého roztoku matrice kolem nerozpuštěných katodických částic.

Korozní praskání

Korozní praskání je složitou souhrou metalurgických, mechanických a chemických vlastností. Výsledkem je vznik trhlin, které mají orientaci kolmo na směr působícího tahového napětí. Jde o lomy transkrystalické, interkrystalické nebo smíšené. Různé druhy elektrolytů, kde může dojít ke koroznímu praskání, ovlivňují nejrozličnější slitiny hliníku (AlMg – atmosféra, roztok NaCl, roztok NaCl + H_2O_2 ; AlCuMg – mořská voda; AlZnMgMn – mořská voda).

Technicky čistý hliník není náchylný ke koroznímu praskání. Naopak slitiny AlCuMg nejsou odolné. Citlivost k této formě degradace se zvyšuje tepelným zpracováním, stárnutím při 160 až 205°C se nejen dosahuje vysoké pevnosti, ale i maximální náchylnosti k poškození korozním praskáním [3]. Dokonale vystárnutý materiál je vůči tomuto druhu poškození lépe odolný než nedostatečně vystránutý materiál.

Ke koroznímu praskání jsou náchylné slitiny hliníku s hořčíkem s obsahem 4,5 hm.% a slitiny se zinkem (4 – 20 hm.%) [17].

Korozní únava

Korozní únava materiálu vzniká při cyklickém zatěžování ve všech elektrolytech a projevuje se vznikem transkrystalických i interkrystalických trhlin. Porušení kovu únavou nastává při cyklickém zatížení při napětí menším než mez pružnosti. Čím menší je napětí, tím větší počet cyklů materiál do svého porušení vydrží. Mez korozní únavy je pro hliník a jeho slitiny menší než mez únavy na vzduchu [3, 17].

Vibrační koroze

Při vzájemném kmitavém pohybu s různou amplitudou a frekvencí a při proměnlivém zatížení povrchu, které jsou v bodovém, čárovém nebo plošném dotyku, vzniká vibrační koroze, tzv. fretting [3]. Probíhá vždy v oxidačním prostředí, protože významnou roli hrají drobné částice pasivní vrstvy oddělené od povrchu a vytvářející přechod k abrazivnímu opotřebení. Hlavním znakem je kombinace oxidace, adheze a zmíněné obrazce. Častým místem výskytu jsou šroubové, nýtované a čepové spoje konstrukcí z Al a jeho slitin, např. u konstrukcí letadel [17].

Kontaktní koroze

Vzhledem k tomu, že Al má negativní korozní potenciál, je jeho koroze v elektrolytech zintenzivněna při spojení s jinými kovy, které jsou elektrochemicky ušlechtilejší.

Vliv spojení není zanedbatelný ani při atmosférické korozi. Účinnost spojení je především do vzdálenosti 5 mm od kontaktu [3, 17]. Se zvyšující se agresivitou ovzduší, jako jsou například přímořské oblasti, je vliv spojení výraznější.

4.4 Protikorozní ochrany hliníku a jeho slitin

Hliník má vysokou odolnost proti korozi a to především v atmosférických podmínkách. Dobrá odolnost má však ale řadu omezení, při jejichž překročení dochází k výrazné korozní degradaci hliníku. Obecně nejvyšší odolnost proti korozi má vysoce čistý hliník. S přidáváním příměsí se snižuje korozní odolnost. Proto se vytvářejí povrchové ochrany pomocí fosfátových, chromových povlaků, dále se vytváří anodické oxidické a chemické oxidické povlaky [3, 23].

4.4.1 Fosfátové povlaky

Povlaky vznikají procesem fosfátování, při kterém se použitím činidla obsahujícího kyselinu fosforečnou nebo fosforečnany na povrchu kovu vytvářejí vrstvy nerozpustných fosforečnanů. Tyto povlaky jsou nejrozšířenějším typem konverzních povlaků. Používají se k povrchovým úpravám hliníku a jeho slitin, dále ocelí, litin, zinku aj. Kromě zvýšení adheze a korozní odolnosti nátěrů a korozní odolnosti výrobků se používají na optimalizaci tváření za studena, snižují tření a dále se uplatňují jako náhrada niklovaného povlaku jako předúprava před smaltováním. Fosfátové roztoky jsou obvykle nanášeny postřikem nebo ponorem podle počtu, velikosti a tvaru zpracovaných dílů. Podle způsobu aplikace mohou vznikat rozdíly ve složení a morfologii fosfátových povlaků. Požadavky na povlak na podkladovém kovu hliníku a jeho slitin je uvedena v normě ČSN EN 12476 (ISO 9717) [23].

Pro zvýšení korozní odolnosti se přednostně využívají fosfáty zinku, manganu nebo zinku – vápníku. Nízké koncentrace zinku v povlaku zvyšují protikorozní ochranu povlaku. Pro zlepšení odolnosti proti korozi se požaduje ještě dodatečná úprava povlaku, protože fosfátové povlaky jsou pórovité [23].

4.4.2 Chromátové povlaky

Povlaky vznikají procesem chromátování, které spočívá na vytváření chromátového povlaku na povrchu kovu pomocí roztoků obsahujících sloučeniny šestimocného kovu.

Tyto povlaky se používají na zvýšení protikorozní odolnosti různých kovových povrchů slitin hliníku, hořčíku, mědi, stříbra aj. Tyto povlaky se tvoří obvykle ponorem, stříkáním nebo rozetřením.

Tato povrchová úprava se používá především na hliníkové díly v letectví ke zvýšení přilnavosti nátěrů a k ochraně proti korozi. Schopnost povlaku zvýšit korozní odolnost bez ztráty vodivosti povrchu je využívána pro elektronické aplikace [19, 23]. Odolnost chromátových povlaků proti korozi se značně liší podle toho, na jakých slitinách hliníku je povlak vytvořen. Tloušťka těchto povlaků se obvykle pohybuje v rozmezí 0,5 až 1,5 μm .

4.4.3 Anodické oxidické povlaky

Povlaky vznikají anodickou oxidací kovů, což je proces elektrolytické oxidace povrchu, při které se povrchová vrstva kovu mění na oxidický povlak. Tyto povlaky se používají v letectví a kosmonautice, ve stavebnictví i pro dekoraci předmětů [23].

Anodická oxidace hliníku se dělá pomocí kyseliny sírové a chromové.

4.4.4 Chemické oxidické povlaky

Povlaky vznikají procesem chemické oxidace, při které se na kovovém povrchu působením oxidačních chemických činidel vytváří oxidické vrstvy. Tyto povlaky se jako u předchozích metod používají na zvýšení korozní odolnosti a jako podklad pro nátěrové hmoty. Chemické oxidové povlaky na Al a jeho slitinách se používají pro vytvoření protikorozní ochrany drobných výrobků pro nenáročné provozní podmínky, pro aplikaci, kde se požaduje nízký elektrický odpor nebo jako podkladová vrstva pro nanášení nátěrů nebo laků. Tloušťka povlaků se pohybuje v rozmezí od 0,5 do 2 μm .

5. METODIKA ZKOUŠENÍ KOROZE

Při posuzování účinnosti povrchové úpravy je důležité věnovat pozornost na všechny složky korozního systému, tedy nikoli pouze na jednu složku, a také každá expertíza při neznalosti příčiny znehodnocení musí vycházet ze znalostí interakce podkladového materiálu, jeho činnosti a předúpravou a konečným povlakem.

Z hlediska zkoušení a vyhodnocování mechanismu a kinetiky korozních procesů se jedná o dlouhodobé zkoušky. Z toho důvodu se obvykle poznání procesu provádí pomocí modelového řešení s využitím simulací vlivů, které mají pravděpodobně hlavní vliv na korozní proces [24]. Získané informace jsou ale jen orientační, protože nelze zahrnout všechny vlivy prostředí a také čas interakce prostředí – materiál.

Modelové zkoušky se využívají na posuzování jakosti kovových materiálů a povrchových ochranných a určování pravděpodobných hlavních činitelů, které ovlivňují rozhodujícím způsobem korozní proces. Na hliník a jeho slitiny v neutrálním vodném prostředí mají hlavní vliv chloridové ionty, což umožňuje relativní posuzování systémů zkouškou v umělých atmosférách, tedy zkouškou v solné mlze [24]. Jedná se o zkoušku, která je mezinárodně uznávaná.

5.1 Korozní zkoušky v umělých atmosférách

Korozní zkoušky v umělých atmosférách se provádí pomocí normy ČSN EN ISO 7384 [25]. Tyto zkoušky koroze jsou vhodné pro kovy, slitiny, kovové materiály s trvalou povrchovou resp. dočasnou ochranou. Pro zrychlení kinetiky procesu se využívá kombinace zvýšené teploty, kondenzující vodní páry, která je hlavní složkou pro rozvoj elektrochemického procesu, a stimulatoru korozního procesu, např. chloridů.

6. HODNOCENÍ KOROZE

Korozní charakteristiky kovových konstrukčních materiálů usnadňují orientaci při úvahách o použití materiálů ať již samotných nebo ve formě ochranných vrstev na jiných nosných materiálech. Nedostačují však ještě samy ke konečnému rozhodnutí o tom, zda pro určitý konkrétní případ bude využití některého z materiálů skutečně optimální.

Z celospolečenského hlediska nebývá optimální ani použití nejodolnějšího materiálu nebo maximální dimenzování protikoroze ochrany ve výrobě, ani řešení, při němž se ve výrobě zvolí určitá jednodušší a výrobně schůdnější a méně nákladná varianta ochrany, jež předpokládá při exploataci výrobku častou a většinou i pracovní údržbu. Při návrhu optimální protikoroze ochrany se musí vzít v úvahu nejen korozní podmínky, jejichž působení bude výrobek vystaven, ale i požadavek na jeho životnost [15].

Ověření předpokladů nebo sborníkových údajů korozní zkoušky je téměř vždy nezbytným stupněm před konečným výběrem materiálu pro dané prostředí. Máme dva druhy zkoušek:

1. zkoušky v laboratořích
2. zkoušky v provozních podmínkách.

a) Zkoušky v laboratořích

Zkoušky v laboratořích mají zdánlivou přednost ve snazší proveditelnosti a přesnější kontrole zkušebních podmínek. Jsou také jedinou možností tam, kde jsou součástí výběru materiálů pro nový provoz nebo výrobek, kdy tedy není vůbec možné experimentovat v provozních podmínkách.

Laboratorní zkoušky lze rozdělit do čtyř kategorií: kabinetní zkoušky, zkoušky ponorem, vysokotlaké/vysokoteplotní zkoušky (HP/HT) a elektrochemické zkoušky. Hlavním nedostatkem zkoušek v laboratořích je, že se při nich obvykle nepodaří navodit všechny podmínky, které se při korozním procesu budou uplatňovat v praxi. Platí to nejen pro přesné napodobení parametrů korozního prostředí, např. proudění, tlaky, výměna prostředí aj., ale hlavně pro postižení všech konstrukčních i provozních parametrů daného zařízení nebo výrobku, které mohou korozní proces ovlivnit [15, 26]. Tedy každé zjednodušení je zde na úkor spolehlivosti výsledků zkoušky. Z těchto důvodů jsou současné běžné laboratorní zkoušky důležitým pomocníkem především pro sledování jednoduchých vztahů korozního prostředí – kovový materiál.

b) Zkoušky v provozních podmínkách

Zkoušky přímo v provozních podmínkách, které jsou prováděny na zkušebních vzorcích nebo které jsou sledovány a vyhodnocovány stavem napadení některých součástí zařízení, značně zvyšují spolehlivost a použitelnost získaných výsledků. Ani tyto zkoušky však nejsou bez problému. Někdy totiž není možné je provádět, ať již proto, že uvažované zkušební objekty nejsou k dispozici nebo proto, že v nich nelze zkoušky z různých důvodů realizovat [15]. Východiskem z této situace je provádět tyto zkoušky na modelech zařízení nebo modelech některých konstrukčních případně funkčních prvků.

6.1 Hodnocení výsledků korozních zkoušek

Abychom splnili jednotlivé požadavky je možno použít různá kritéria vyhodnocení výsledků zkoušky. Jsou to např. [27, 28]:

1. hodnocení hmotnostních změn
2. metalografické hodnocení
3. hodnocení vzhledových změn
4. hodnocení rozměrových změn
5. hodnocení změn mechanických vlastností.

6.1.1 Hodnocení hmotnostních změn

Tento způsob hodnocení se používá na vzorcích materiálů, přičemž rychlost koroze je určována z rozdílu hmotnosti před a po expozici. Citlivost metody je úměrná době expozice, tedy čím delší expozice, tím lepší citlivost a také se vzrůstem poměru povrchu vzorku a jeho hmotnosti [27, 28]. Tento způsob nám určuje časovou závislost koroze. Před expozicí se upravuje tvar, velikost i povrch vzorku tak, aby vyhovoval účelu a typu zkoušky. Po expozici je vzorek zbaven korozních produktů, nejčastěji chemickými postupy (viz ČSN ISO 8407) [29], které narušují základní kovový materiál. Pro průmyslové podmínky se používají držáky vzorků. Některé z nich umožňují vkládání a vyjímání vzorků za provozu i na tlakových zařízeních.

6.1.2 Metalografické hodnocení

Tento způsob spočívá ve vizuálním hodnocení a je používán k hodnocení charakteru, rozmístění, tvaru a hloubky korozního napadení na exponovaných vzorcích, které jsou odebrány z části provozního zařízení po zvětšení na mikroskopu. Vyhodnocení se pak provádí na základě porovnání vzorků s odpovídajícími schématy v normě ČSN 03 8137 [30]. Je to vhodný postup pro kvantitativní a kvalitativní hodnocení nerovnoměrné koroze a kvality povlaku.

6.1.3 Hodnocení vzhledových změn

Povrch vzorku napadený korozí je vizuálně hodnocen jednak s korozními produkty a pak po jejich odstranění. Nerovnoměrné napadení je možné zviditelnit barevnými nebo fluorescenčními látkami, otisky nebo magnetickými prášky [27, 28]. Tímto způsobem lze v některých případech určit četnost napadení a kvantitativní rozsah. Hodnocení se provádí okem nebo pod lupou případně mikroskopem.

6.1.4 Hodnocení rozměrových změn

Nejčastější je způsob určování změn tloušťky vzorku nebo stěny zařízení. Používají se mechanická měřidla nebo postupy v defektoskopii (radiační a indukční metoda, ultrazvuk) a odporové metody. U nerovnoměrného napadení se měří hloubka napadení [27, 28]. K identifikaci kritického zeslabení na provozním zařízení slouží i úmyslné zeslabení v místech, kde bývá korozní přírůstek tloušťky vyčerpán nejdříve.

6.1.5 Hodnocení změn mechanických vlastností

U této metody jsou hodnoceny změny mechanických vlastností vzorků, samostatně exponovaných vzorků nebo vyrobených z části exponovaného výrobního zařízení po expozici v korozním prostředí [28].

7. CÍLE PRÁCE

Pro experimentální část byly stanoveny tyto cíle:

1. Posoudit výchozí stav vzorků typu plech a úhelník bez a s povrchovou úpravou.
2. Provést korozní zkoušky v klimatické komoře a korozní komoře v prostředí 5% roztoku NaCl a vyhodnotit pro jednotlivé materiály výsledky působení korozního prostředí.
3. Zhodnotit makroskopicky působení daného korozního prostředí na povrch vzorků.
4. Provést podrobné vyhodnocení vzorků po korozním napadení dostupnými metodikami včetně analýz korozních produktů.

8. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST DIPLOMOVÉ PRÁCE

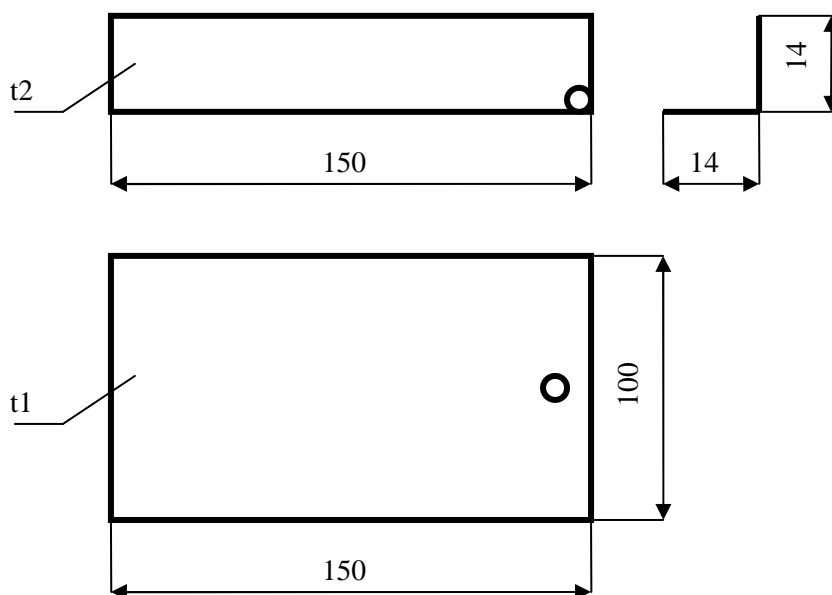
8.1 Seznam použitých přístrojů a zařízení

Během vykonávání experimentální části této diplomové práce byly použity následující přístroje a zařízení:

Zařízení pro automatické dělení metalografických vzorků Accutom
 Zařízení pro automatické dělení metalografických vzorků Discotom 5 firmy Struers
 Metalografický lis LaboPress – 3
 Ruční popisovač metalografických vzorků Engraver
 Klimatická komora DY 250 C
 Korozní komora DCTC 600 P
 Světelný mikroskop GX71 vybaven snímací kamerou DP11 – Olympus
 Optický emisní spektrometr s doutnavým výbojem SPECTRUMAT GDS 750
 Rastrovací elektronový mikroskop Philips XL30
 Analytické váhy digitální (Sartorius)
 Mikrotvrdoměr MICROHARDNESS TESTER LM 247AT – Leco
 Program Olympus Analysis 5

8.2 Použitý materiál pro experiment

Pro vlastní experimenty byly vzorky odebrány z potahového plechu draku letadla a z výztuhy pláště. Pro sledování korozního chování v daném korozním prostředí byly použity hliníkové slitiny dural AlCu4Mg1. Vzorky byly dodány ve tvaru plechu o rozměru 150 x 100 x 1 mm a úhelníku (tvar L) o stranách 14 x 14 mm a délce 150 mm, tloušťka úhelníků je 2 mm. U plechů se jednalo o materiál sendvičovitěho typu, u kterého byl základ tvořen hliníkovou slitinou typu AlCu4Mg1, jehož povrch byl technologií naplátování za tepla opatřen vrstvou hliníku (plech bez povrchové ochranné vrstvy – NPUM). V případě vzorků odebraných z úhelníku se jednalo rovněž o slitinu AlCu4Mg1 (úhelník bez povrchové ochranné vrstvy – NPUM). Oba vzorky byly dodány ve stavu po vytvrzení. Na obr. 8.1 jsou schématicky znázorněny jednotlivé zkušební vzorky včetně jejich rozměrů.



Obr. 8.1 Schéma zkušebních vzorků pro zkoušku v klimatické a korozní komoře

Označení použitých materiálů dle příslušné normy, jejich směrné složení a výsledky chemických analýz provedených na vzorcích jsou uvedeny v tab.8.1 a 8.2.

Kromě tohoto měření byla udělána také profilová analýza, která je uvedena v příloze P1.

Tab. 8.1 Směrné chemické složení vzorků plechu a úhelníku [hm.%]

Označ. vzorku			Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Sn	Ni
Úhelník	ČSN 424203.61	min	0	0	0	0,4	1,2	0	0	0	0	0
		max	0,5	0,5	0	1,1	1,8	0	0,2	0,2	0	0,1
Plech	GOST D16 ATV	min	0	0	3,8	0,3	1,2	0	0	0	0	0
		max	0,5	0,5	4,9	0,9	1,8	0,1	0,25	0,15	0	0

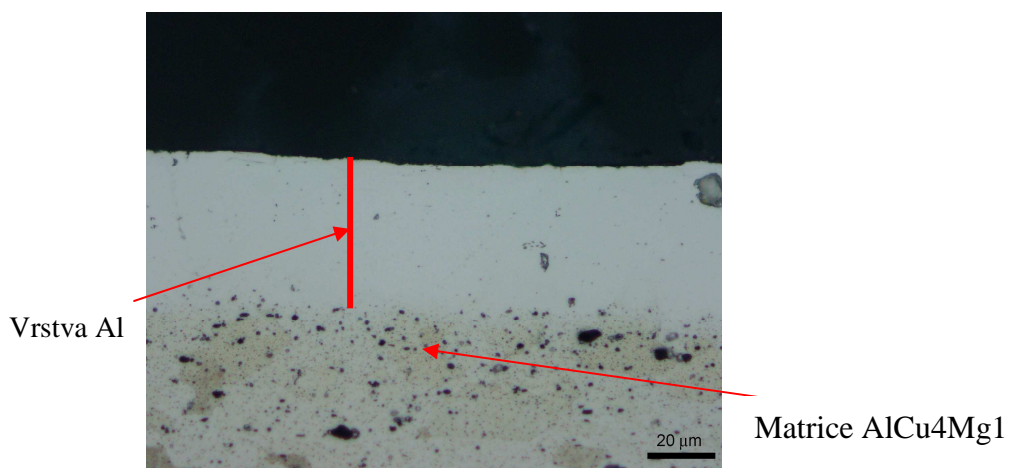
Tab. 8.2 Chemické analýza vzorků plechu a úhelníku použitých pro experiment [hm.%]

Označ. vzorku	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Sn
Úhelník	0,21	0,31	4,1	1,08	1,71	0,00	0,03	0,02	0,00
Plech - povrch	0,12	0,20	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01
Plech - střed	0,19	0,21	4,4	0,44	1,69	0,01	0,03	0,04	0,01

Dále byla na vzorcích typu plech změřena na světelném mikroskopu tloušťka povrchové vrstvy. Na obr. 8.2 je dokumentována a detailně označena povrchová Al vrstva. Průměrná hodnota tloušťky vrstvy zjištěná z deseti měření je uvedena v tab. 8.3.

Tab. 8.3 Tloušťka povrchové vrstvy Al na plechu

Označ. vzorku	Tloušťka povrchové vrstvy Al [μm]
Plech	40,74



Obr. 8.2 Plech s povrchovou vrstvou Al; 50x; FUSS

Mikrotvrdost

Mikrotvrdost materiálů jednotlivých vzorků byla zjišťována na příčném řezu metodou dle Vickerse, HV 0,1, na automatickém mikrotvrdoměru. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce 8.4 a odpovídají průměrné hodnotě z pěti měření.

Tab. 8.4 Průměrná hodnota mikrotvrdosti zjištěna z pěti měření

Označ. vzorku	Mikrotvrdost
Plech	144 HV 0,1
Úhelník	145 HV 0,1

Dále byla na vzorcích plechů a úhelníky s povrchovou úpravou (PUM), která byla tvořena nástřiky, jejichž typ je uveden v tab. 8.5 (plech, resp. úhelník s povrchovou úpravou – plech, resp. úhelník s PUM).

Pro výrobu vzorků byla předepsána tzv. konformita prvního kusu tzn., kontrola zda první kus odpovídá technologickému postupu po jednotlivých krocích:

Stříhání na rozměr

Odmaštění

Vrtání (otvorů pro uchycení)

Moření – nebylo provedeno, provádí se pouze v případě, když dílce jsou svařované

Chemická oxidace

Nástřik základem

Nástřik vnitřní strany vrchní barvou

Nástřik vnějšího povrchu

Vystřikání vnitřních prostor konzervačním přípravkem

U stříhání a vrtání kontrola proměří zda rozměry vzorku odpovídají tolerancím na výkrese.

U nástřiku barvou jsou kontrolovány tloušťky vrstev.

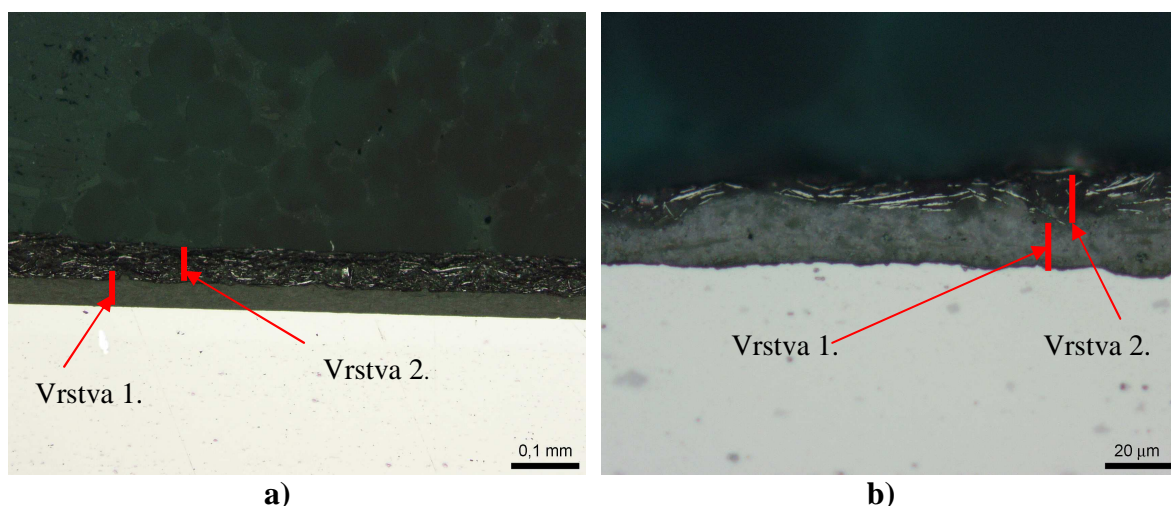
Tab. 8.5 Typ nástřiků a jejich tloušťka

Nástřik základem	S2008 Reaktivní základ tl. 7-10 μm S2300 Epoxidový základ 20-30 μm
Nástřik vnitřní strany vrchní barvou	U2054 Polyuretanový email tl. 50-60 μm /Odstín s Al práškem (9110)
Nástřik vnějšího povrchu	S2008 Reaktivní základ tl. 7-10 μm U2008 Polyuretanový základ tl. 20-30 μm U2054 Polyuretanový email tl. 50-60 μm /Odstín bílý (1000)

Tato tloušťka byla kontrolována na světelném mikroskopu GX71 a k vyhodnocení byl použit počítačový program Olympus Analysis 5. Skutečná tloušťka povrchové ochrany nástřiku je uvedena v tab. 8.6. Tloušťky povrchového nástřiku na vzorcích typu plech a úhelník ukazuje obr. 8.3.

Tab. 8.6 Naměřená tloušťka povrchové ochrany nástřiku

Označ. vzorku	Tloušťka povrchové vrstvy [μm]	Místo
Plech s PUM	35,75	vrstva 1 – vnitřní na základním materiálu
	54,07	vrstva 2 – na povrchu
	89,82	celkem
Úhelník s PUM	14,88	vrstva 1 – vnitřní na základním materiálu
	9,41	vrstva 2 – na povrchu
	27,29	celkem



Obr. 8.3 Plech s povrchovými vrstvami (a); 10x; FUSS; úhelník s povrchovými vrstvami (b); 50x; FUSS

8.3 Popis metod používaných pro experiment

8.3.1 Příprava metalografických vzorků

Metalografický vzorek, jehož jedna strana je připravena do stavu k metalografické analýze, nazýváme výbrus. Po naleptání výbrusu je možnost sledovat mikrostrukturu vzorku na světelném mikroskopu.

Postup přípravy metalografického vzorku:

Příprava vzorku se řídí předepsanými pravidly, které mají zajistit, aby nedošlo ke změně struktury vzorku během přípravy a aby nebyla jednotlivými operacemi ovlivněna.

1. volba místa

Odebrání vzorku bylo na takových místech, aby se nejlépe zmapovala struktura a povrchové vrstvy na jednotlivých vzorcích.

2. odběr vzorku

Odběr vzorkového materiálu byl prováděn mechanicky na řezačce Accutom od fy Struers.

3. preparace vzorku a jeho značení

Při preparaci vzorku se použilo zalisování za tepla na přístroji LaboPress od fy Struers, kdy byla použita pryskyřice ve formě sypkého prášku. Přítlačná síla byla 10 kN, ohřev 11 min. při teplotě 180 °C a chlazení 3 min. Ke značení byl použit přístroj ENGRAVER od fy Struers.

4. broušení a leštění vzorku

Broušení se provádělo na brusných papírech v pořadí zrnitosti 600, 1200 a 4000 zrn/palec², po dobu 2 min. na každém papíře za stálého smáčení vodou. Při leštění byly použity

diamantové pasty v pořadí 3 μ m a 1 μ m, které se nanesly na saténové kotouče. Doba leštění byla 2 min. na jedné pastě za stálého smáčení červeným rubrikantem s označením DP - Lubricant Red, Struers, Depo 5320. Dále se provádělo chemicko – mechanické leštění pomocí OP – S po dobu 1 min. a pak smáčení vodou po dobu 2 min.

5. leptání

Pro zobrazení struktury byly vzorky naleptány pomocí kapaliny FUSS, tj. hliníkový substrát (7,5ml HF, 8 ml HNO₃, 25 ml HCl a 1000 ml H₂O).

6. pozorování na světelném mikroskopu

K pozorování mikrostruktury materiálu byl použit světelný mikroskop Olympus GX71, který je vybaven snímací kamerou DP 11 a umožňuje zaznamenat fotografie, které ukládá na čtecí kartu. Mikroskop má užitečné zvětšení 1000x a zvětšení objektivu je odstupněno v řadě 5x, 10x, 20x, 50x a 100x. Pozorování může být jak ve světlém, tak ve tmavém poli nebo pomocí polarizovaného světla. Pro získání základních údajů o mikrostruktuře bylo použito pozorování ve světlém poli.

8.3.2 Korozní zkouška v klimatické komoře – Zkouška v neutrálních vodních prostředích dle ČSN 03 8131 [31]

Pro zkoušky protikorozních ochran pro rychlé zjištění nespojitosti, pórů a defektů jsou vhodné zkoušky v neutrálních vodních prostředích.

Zkušební zařízení

K posouzení odolnosti vzorků hliníkových slitin a ochranných povlaků ve vlhkých a čistých atmosférách se používá zařízení zvané kondenzační komora. Pro naše zkoušky byla použita klimatická komora, která nejlépe vystihuje korozní prostředí, ve kterém zkoušené materiály pracují. Zařízení typu DY 250 C (obr. 8.4) je jednou z možností, jak ověřit korozní odolnost materiálů. Vnitřní prostor komory musí být konstruován tak, aby zkondenzovaná voda nescapávala na jednotlivé vzorky.

Hlavními prvky komory jsou ohřívací systém a kontrola teploty, ventilátor a sběrná zařízení.

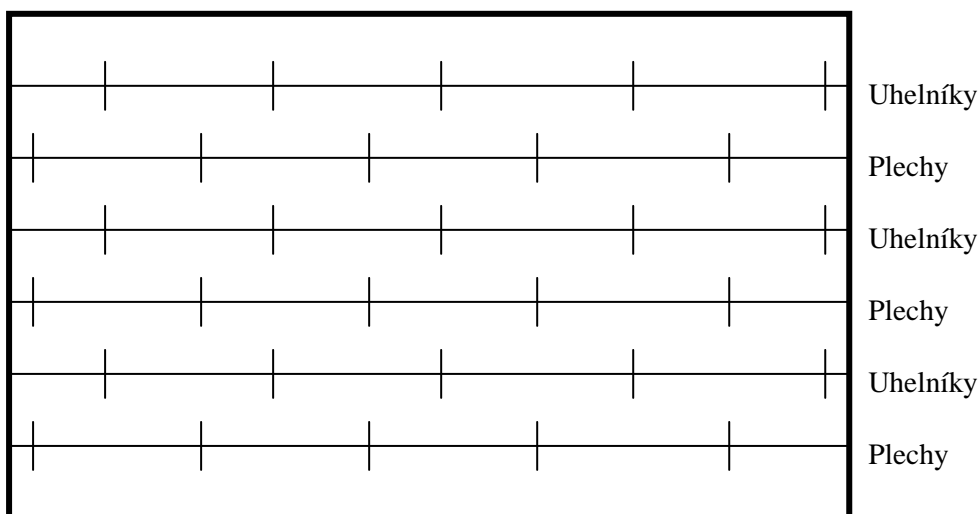


Obr. 8.4 Klimatická komora; 1-dveře komory, 2-zásobník vody, 3-kontrolní (ovládací) panel, 4-hlavní vypínač, 5-manipulační kolečka, 6-elektrická řídicí jednotka, 7-zkušební prostor (komora) [32]

Zkušební vzorky a jejich uspořádání

Vzorky musí být umístěny tak, aby zkondenzovaná voda nescapávala z jednoho vzorku na druhý. U tvarově složitých vzorků může být zkondenzovaná voda delší dobu zadržována nebo se v průběhu zkoušky hromadí v dutinách, štěrbinách, apod. Z toho plyne, že nelze dosáhnout stejného uplatnění korozních vlivů na každém místě zkušebního vzorku. S ohledem na přesnost zkoušky byl stanoven nejmenší počet 5 vzorků.

Vzorky bez povrchové úpravy byly uchyceny pomocí háčků na závěsných tyčích a zajištěny proti pohybu, který vyvolává větrací systém v zadní části komory a umístěny ve spodní části komory z důvodu možného ovlivňování vzorkového materiálu korozními zplodinami. Schéma rozmístění vzorků v klimatické komoře je na obr. 8.5 Stejně bylo rozmístění vzorků s povrchovou úpravou umístěné ve vrchní části komory.



Obr. 8.5 Schéma rozmístění zkušebních vzorků bez povrchové úpravy v klimatické komoře

Zkušební podmínky

Před zahájením zkoušky je nezbytné ověřit homogenitu zkušebního prostředí, stanovit a zkontrolovat agresivitu zkušebního prostředí a další podmínky zkoušky.

Po výrobě komory byla komora zkoušena a proběhla kalibrace zařízení. Výrobce je zaručena fluktuace teploty v daném místě komory při teplotě -40°C v mezích $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ a při teplotě $+180^{\circ}\text{C}$ v mezích $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Tyto hodnoty jsou dány normou ICE 60068-3-5 [33] a IEC 60068-3-6 [34].

Doba trvání zkoušky

Doba trvání zkoušky se volí v souladu s ČSN 03 8101 [35] a stanoví se podle účelu zkoušky. Časové intervaly trvání zkoušky jsou 24, 48, 72, 168, 240, 336, 504, 672 hodin a dále násobky 168 hodin.

Pokud je nutné v průběhu zkoušky otevírat zkušební prostor komory, musí být doba otevření co možná nejkratší. Vodní lázeň ve zkušebním prostoru komory se vyměňuje vždy po 7 dnech zkoušky současně s vyčištěním zkušebního prostoru.

Stanovení hmotnostních úbytků $[\text{g}/\text{m}^2]$ a korozní rychlosti $[\text{mm}/\text{rok}]$

Po uplynutí stanovené doby expozice se zkušební vzorky vyjmou z klimatické komory a odstraní se z jejich povrchu korozní zplodiny s použitím postupů uvedených v ČSN 03 8102 [29]. Vzorky se umyjí destilovanou vodou, acetonem, ethanolem a vysuší se proudem horkého vzduchu. Po ochlazení se vzorky zváží s přesností na 1mg. Je nutné vzorky zvážit těsně před jejich vložením do klimatické komory a započítáním zkoušky. Pro stanovení hmotnostního úbytku kovu $[\text{g}/\text{m}^2]$ se zjištěný úbytek hmotnosti vydělí plochou exponovaného povrchu zkušební vzorku.

Korozní rychlost se stanovuje na základě úbytku hmotnosti v závislosti na době expozice v klimatické komoře.

8.3.3 Korozní zkouška v umělé atmosféře – Zkouška solnou mlhou neutrálního roztoku chloridu sodného (NSS) dle ČSN EN ISO 9227 [36]

Pro zkoušky protikorozních ochran pro rychlé zjištění nespojitosti, pórů a defektů jsou obecně vhodné zkoušky solnou mlhou.

Zkušební zařízení

Pro hodnocení korozního chování vzorků hliníkových slitin v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného se používají zkušební zařízení známé pod pojmem korozní komory. Zařízení typu DCTC 600 P (obr. 8.6) je jednou z mnoha možností pro účely vyhodnocování koroze v umělé atmosféře. Objem korozní komory by měl být minimálně $0,4 \text{ m}^3$. Vrchní část musí být konstruována tak, aby kondenzované kapky rozprašovaného roztoku na jejím povrchu nestékaly na zkoušené vzorky.

Mezi hlavní prvky korozní komory se řadí ohřívací systém a kontrola teploty, rozprašovací zařízení a sběrná zařízení.



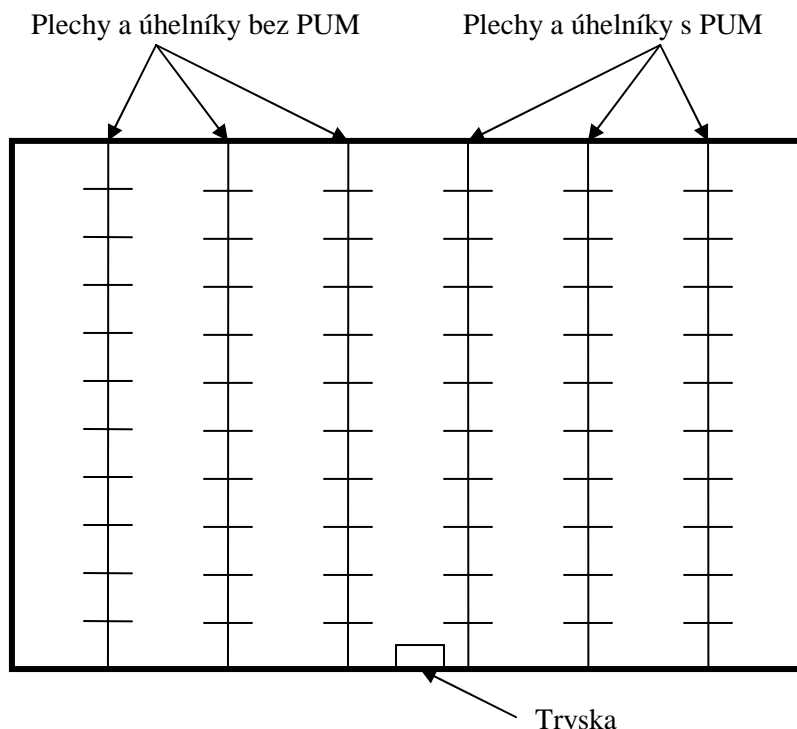
Obr. 8.6 Korozní komora; 1-víko komory, 2-zásobník solného roztoku, 3-hladinoměr roztoku, 4-kontrolní (ovládací) panel, 5-hlavní vypínač, 6-průtokoměr roztoku soli, 7-nastavitelné stopy, 8-elektrická řídicí jednotka, 9-zkušební prostor (komora) [32]

Zkušební vzorky a jejich uspořádání

Počet a druh zkušebních vzorků, jejich tvar a rozměry musí být stanoveny v souladu se specifikací pro zkoušený materiál nebo výrobek. Pokud specifikovány nejsou, musí být tyto údaje vzájemně dohodnuty.

V komoře musí být vzorky umístěny tak, aby nebyly v přímém směru proudění postřiku z rozprašovače.

Vzorky byly uchyceny na dřevěné tyče pomocí nylonové nitě. Vzorky bez povrchové úpravy byly umístěny v levé části komory a s povrchovou ochranou v pravé. Na jedné tyči bylo zavěšeno celkem 10 vzorků a to 5 úhelníků a 5 plechů. Vzorky se střídaly, plech – úhelník. Uspořádání vzorků je naznačeno na obr. 8.7.



Obr. 8.7 Schéma rozmístění zkušebních vzorků s a bez povrchové úpravy ve zkušebním prostoru korozní komory

Zkušební podmínky

Před zahájením zkoušky je nutné ověřit rychlost hromadění rozprašované mlhy, homogenitu a také agresivitu zkušebního prostoru a další podmínky zkoušky. Korozní agresivita zkušebního prostoru se vyhodnocuje na základě hmotnostních úbytků $[g/m^2]$, které jsou vypočteny z použitých ocelových referenčních vzorků, více v normě ČSN EN ISO 9227 (03 8132) [36].

Doba trvání zkoušky

Doba trvání zkoušky odpovídá specifikacím pro zkoušený materiál nebo výrobek. Pokud není tato doba stanovena, pak musí být dohodnuta mezi zúčastněnými stranami. Během předepsané doby zkoušky nesmí být rozprašování přerušeno. Přípouští se krátkodobé otevření komory při rychlé vizuální kontrole zkoušených vzorků bez změny polohy vzorků a při doplňování zásobníku zkušebního roztoku, pokud toto doplňování nelze provádět mimo komoru.

Stanovení hmotnostních úbytků $[g/m^2]$ a korozní rychlosti $[mm/rok]$

Po uplynutí stanovené doby expozice zkušebních vzorků v kondenzační komoře, se vzorky ihned vyjmou ze zkušebního zařízení a odstraní se z nich ochranný povlak. Korozní zplodiny se odstraní mechanickým a chemickým čištěním podle normy ČSN ISO 8407 [29].

Zkušební vzorky se zváží, jednak před samotnou zkouškou, tak i po ní s přesností na desetitisícinu gramu. Pro stanovení hmotnostního úbytku kovu $[g/m^2]$ se zjištěný úbytek hmotnosti vydělí plochou exponovaného povrchu zkušebního vzorku.

Korozní rychlost se stanovuje na základě úbytku hmotnosti a době expozice v kondenzační komoře podle vztahu 8.1

$$v_k = \frac{V/S}{\text{doba expozice}} \cdot \text{hodiny v roce} \quad (8.1)$$

kde v_k je korozní rychlost, V je objemový úbytek materiálu a S jsou plochy exponovaných vzorků.

8.3.4 Metalografické vyhodnocování korozního napadení kovů dle ČSN 03 8137 [30]

Metalografické vyhodnocování laboratorních a provozních korozních zkoušek se provádí za účelem zjištění příčin poruch způsobených korozí, pro stanovení druhu, tvaru a rozmístění korozního napadení. Napadení se porovná s odpovídajícími schémata a hloubka korozního napadení se určí změřením na metalografickém výbrusu.

1. odběr vzorku

Místo pro odběr vzorku se volí podle vizuálního vyhodnocení povrchu zkušební materiálu. Vyhodnocení se provádí okem, lupou, defektoskopií nebo jinou nedestruktivní metodou.

2. broušení a leštění vzorku

Při broušení a leštění vzorků nesmí dojít ke změně charakteru a rozměru korozního napadení. Hrany v místě korozního napadení nesmí být zaoblené. Postup přípravy metalografického výbrusu je uveden v kapitole 8.3.1.

3. vyhodnocování metalografického výbrusu

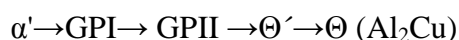
Výbrus se vyhodnocuje na světelném mikroskopu při zvětšení 50, 100, 200, 500 a 1000 krát. Tvar korozního napadení, druh koroze a rozmístění korozního napadení se vyhodnocuje porovnáváním s příslušnými schémata (etalony), viz [30].

8.4 Průběh a výsledky experimentu

8.4.1 Metalografické vyhodnocení použitého vzorkového materiálu

Nejprve se u jednotlivých hliníkových slitin typu plech a úhelník provedl metalografický výbrus a potom následovalo pozorování struktur pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (REM) PHILIPS XL30.

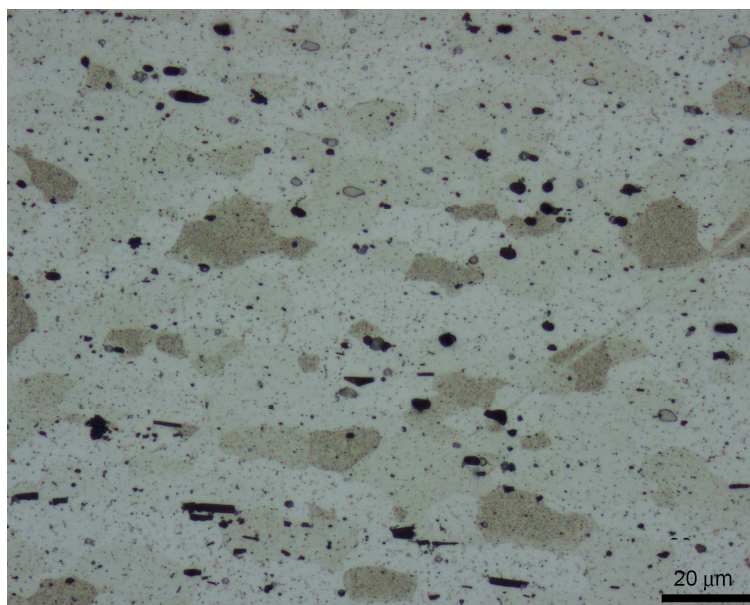
Ve slitinách AlCu4Mg1 dochází při vytvrzení k rozpadu přesyceného tuhého roztoku α' , který vznikl po rozpouštěcím žíhání. Při stárnutí se vylučují z tuhého roztoku α' následující fáze :



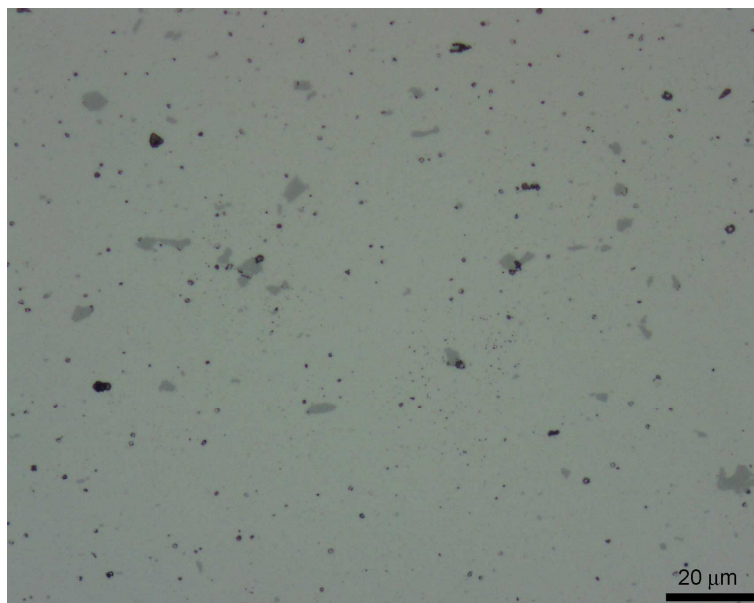
Ve slitinách typu AlCu4Mg1 se dle literatury [3] vyskytuje především binární eutektikum $\alpha + \text{CuAl}_2$ a malé množství ternárního eutektika $\alpha + \text{CuAl}_2 + \text{S}$, kde S značí fázi $\text{Cu}_2\text{Mg}_2\text{Al}_5$.

Kromě těchto základních fází se mohou vyskytovat i jiné fáze, mezi něž patří např. Mg_2Si , FeAl_3 , AlFeMnSi , AlCuFeMn a další.

Na obr. 8.8 je dokumentována mikrostruktura plechu a na obr. 8.9 struktura úhelníku.



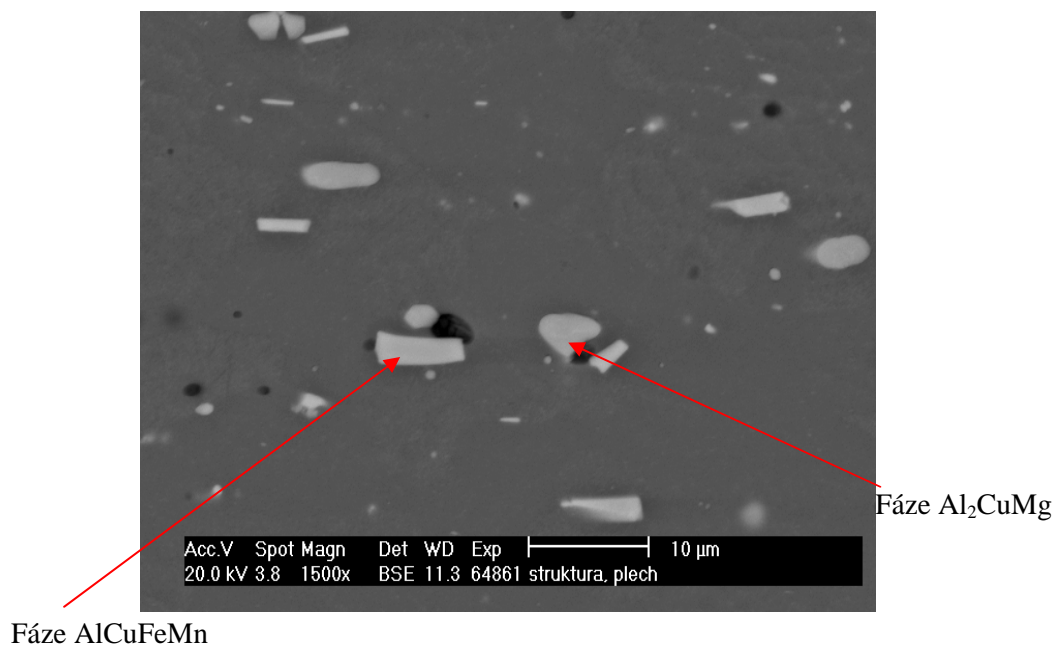
Obr. 8.8 Struktura plechu; 50x; FUSS



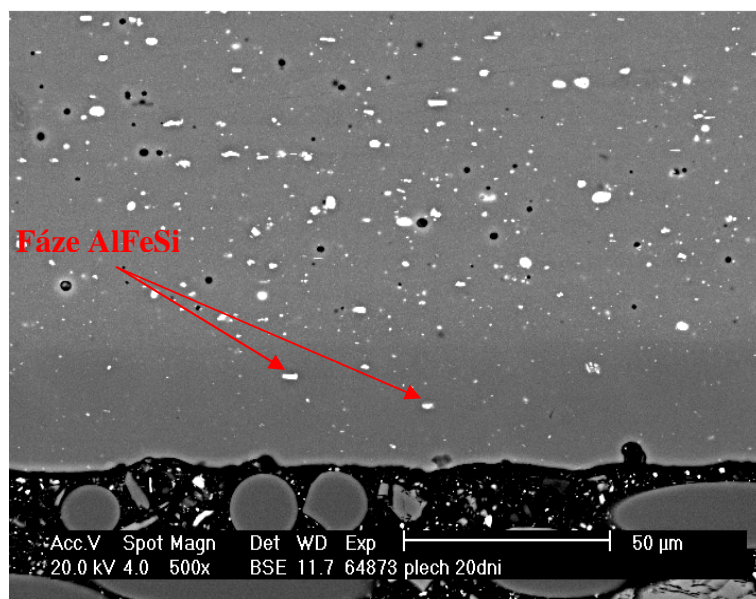
Obr. 8.9 Struktura úhelníku; 50x; FUSS

Ve struktuře hodnocených slitin vzorku plechu a úhelníku jsou patrné v základní kovové hmotě tvořené substitučním tuhým roztokem mědi a hořčíku v hliníku α další minoritní intermetalické fáze. Tyto byly podrobně analyzovány na analytickém mikroskopu (obr. 8.10 až 8.12). K posouzení kvality fází byla provedena bodová chemická analýza na rastrovacím elektronovém mikroskopu pomocí metody EDS (obr. 8.10 až 8.12). Na obr. 8.12 je snímek z REM pořízen v módu zpětně rozptýlených elektronů, kde jsou vyznačeny body, v nichž byla provedena chemická analýza.

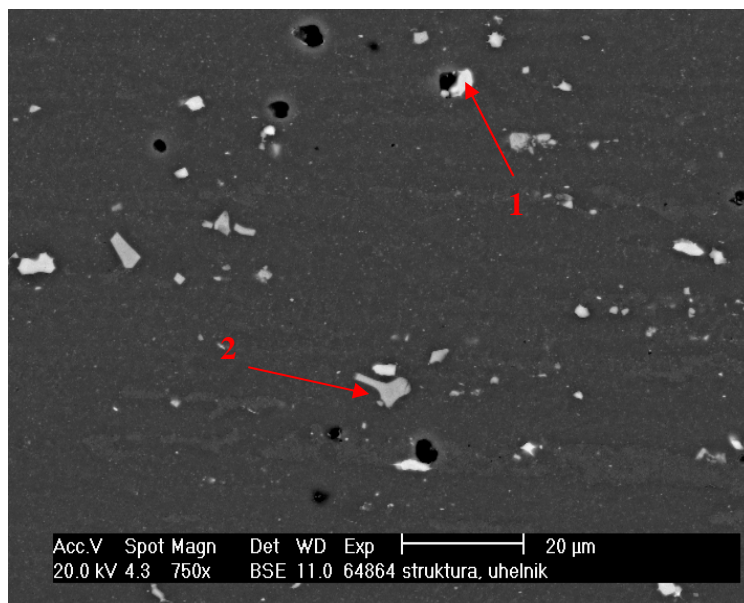
Jedná se o fáze typu AlCuFeMn , AlCuMg a AlFeMnSi . Na obr. 8.11 jsou vidět intermetalické fáze AlFeSi v povrchové Al vrstvě.



Obr. 8.10 Struktura plechu s fázemi AlCuFeMn a AlCuMn ; FUSS; REM



Obr. 8.11 Povrchová vrstva plech tvořená 99,5% Al s fází AlFeSi ; FUSS; po 480 hodinách expozice v korozní komoře; REM



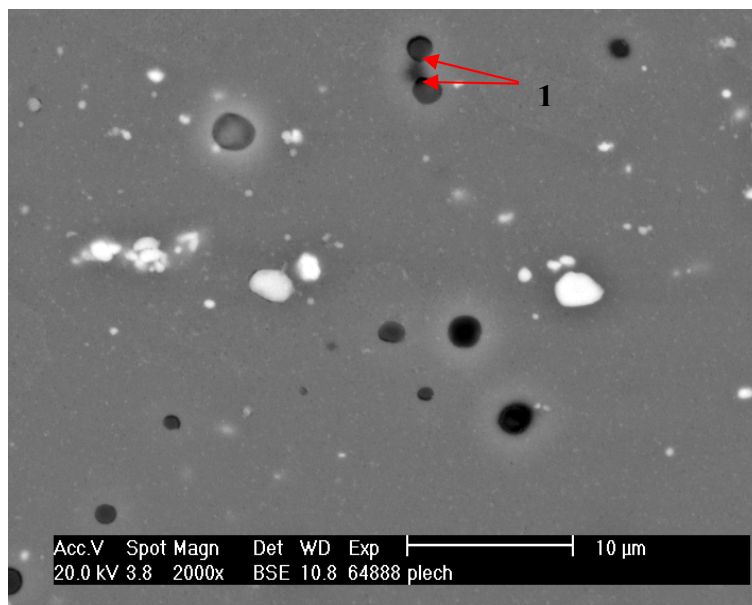
Obr. 8.12 Struktura uhlíků s fází AlFeMnSi, AlCuFeMn a AlCuMg; REM

Na obr. 8.12 místo 1 značí fázi AlCuMg a místo 2 fázi AlCuMgSi, případně AlCuMgFe. Chemické složení těchto míst je v následující tabulce 8.7. Analýza byla pořízena na mikroskopu PHILIPS XL30.

Tab. 8.7 Chemická analýza slitiny AlCu4Mg1, uhlíků

Analýza	Místo	Množství [hm.%]					
		Al	Cu	Mn	Mg	Fe	Si
bodová	1	54,38	31,97		13,64		
bodová	2	62,46	9,1	12,24		11,2	5

Ve struktuře vzorků plechu se vyskytují drobné částice a zejména značný výskyt důlků. Při analýze tyto fáze obsahovaly velké množství hliníku, křemíku, kyslíku a malá množství mědi a hořčíku (obr. 8.13 místo 1). V místech ve tvaru důlků došlo pravděpodobně během přípravy metalografických vzorků k uvolnění těchto fází případně k jejich úplnému vydrolení. Jedná se tedy zřejmě o částice z brusiva, které se při přípravě metalografického vzorku dostaly do relativně měkkého materiálu hliníkové slitiny.



Obr. 8.13 Struktura plechu s vydrolenou fází; FUS; REM

8.4.2 Zkouška korozní odolnosti v klimatické a korozní komoře

8.4.2.1 Zkouška korozní odolnosti hliníkových slitin v klimatické komoře

Použité zkušební vzorky

Pro zkoušky v klimatické komoře typu DY 250 C byly použity vzorky plechů i úhelníků bez a s povrchovou ochrannou vrstvou. Vzorky byly očištěny izopropanolem a vloženy do klimatické komory. Pro experiment bylo použito vždy 5 plechů a 5 úhelníků bez povrchové úpravy a 5 plechů a 5 úhelníků s povrchovou ochrannou vrstvou pro každou dobu expozice 480h, 720h a 1000h.

Průběh zkoušky v klimatické komoře

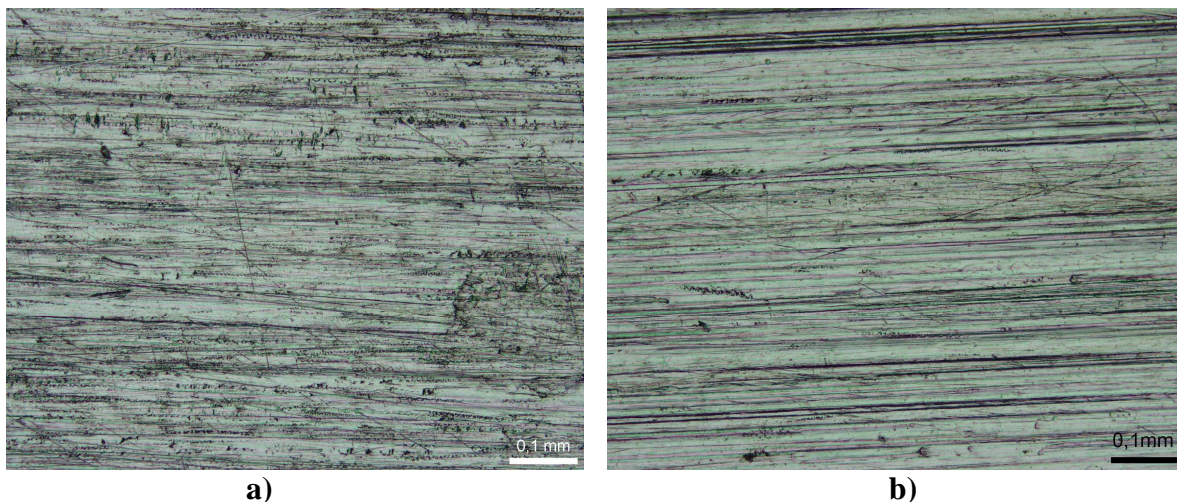
Průběh zkoušky korozní odolnosti v klimatické komoře je dán normou ČSN 03 8131 [31].

Zkouška se prováděla s odstupňovanou dobou expozice zkušebních vzorků v klimatické komoře. Doba expozice byla zvolena v intervalech 480, 720 a 1000 hodin. Jednotlivé cykly probíhaly v periodách: náběh 10 min. a pak setrvání na hodnotě 98 % relativní vlhkosti při teplotě 35 °C po dobu 15 h a 50 min. Poté následoval pokles během 40 min. na 60 % relativní vlhkosti při teplotě 25 °C po dobu 7 h a 20 min. Celý tento cyklus trval tedy 24 hodin.

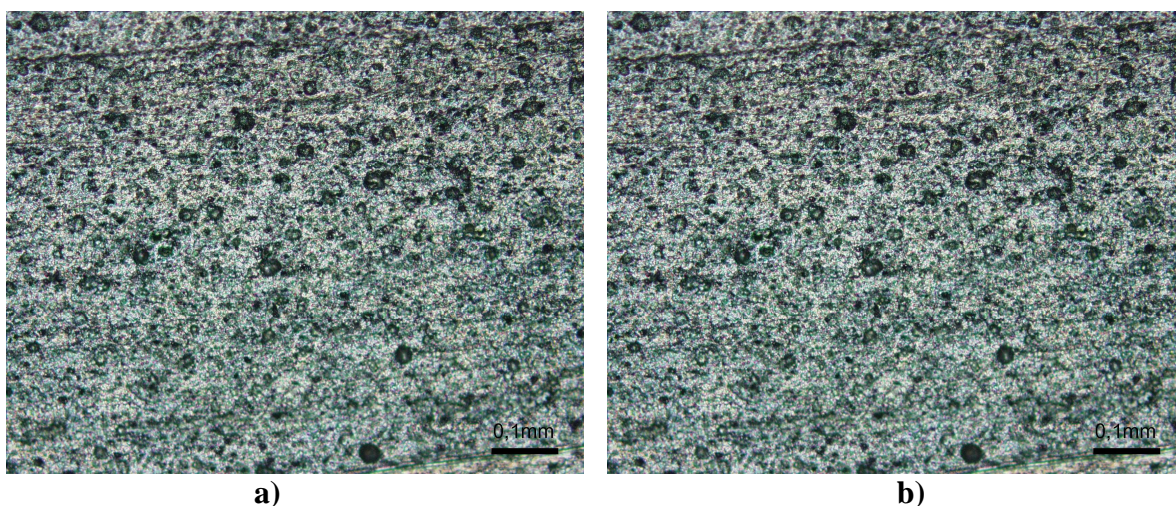
Před samotnou expozicí byly vzorky bez povrchové úpravy očištěny a odmaštěny pomocí roztoku izopropanolu. Vzorky s povrchovou ochrannou vrstvou byly opatrně vyjmuty z držáků z polystyrenu. Oba druhy vzorků byly zváženy s přesností na desetitisícinu gramu na analytické váze Sartorius.

Po vyjmutí první sady vzorků, tedy 5 plechů a 5 úhelníků s povrchovou tak bez povrchové ochranné vrstvy, po uplynutí 480 hodin, byly vzorky bez povrchové úpravy pozorovány na světelném mikroskopu a nebylo zjištěno žádné korozní napadení. Zkušební materiál s povrchovou ochrannou vrstvou byl vizuálně zkontrolován a nebyly nalezeny žádné

korozní zplodiny. Povrch vzorků v základním stavu a po 480h expozice je pro srovnání uveden na obr. 8.14 a 8.15.



Obr. 8.14 Povrch plechu v základním stavu (a); povrchový vzhled plechu po 480 hodinách expozice v klimatické komoře (b); 10x



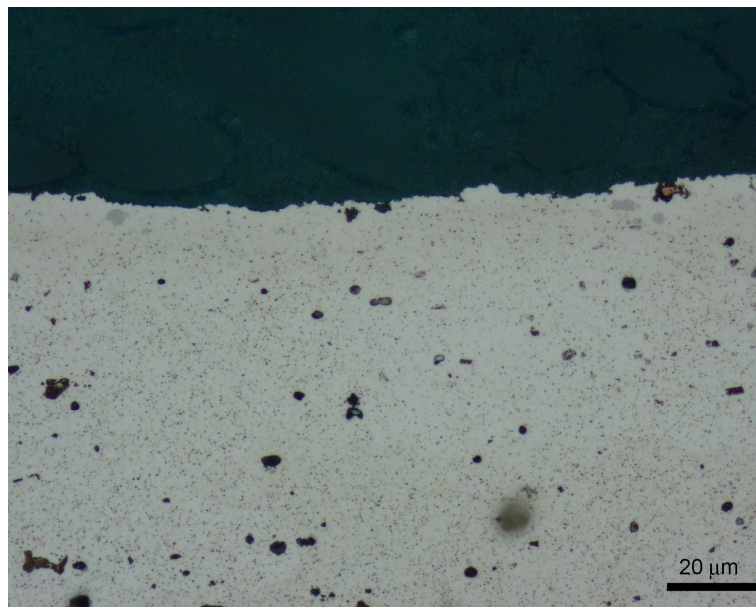
Obr. 8.15 Povrch úhelníku v základním stavu (a); Povrchový vzhled úhelníku po 480 hodinách expozice v klimatické komoře (b); 10x

Stejný postup se prováděl při ostatních dobách expozice, tedy 720 a 1000 hodinách. Na vzorku plech a úhelník vystaveném prostředí komory po dobu 1000h byl udělán kontrolní výbrus pro kontrolu korozních zplodin. Bylo zjištěno, že se na vzorcích typu úhelník začaly objevovat první korozní zplodiny. Tyto produkty byly viditelné na příčném řezu v naleptaném stavu. Struktura je zobrazena na obr. 8.16. Vizuálním pozorováním povrchu na světelném mikroskopu při zvětšení 200x ale nebyly viditelné (obráz. 8.17). Na ostatních vzorcích typu plech a plech a úhelník s povrchovou ochrannou vrstvou nebyly po 1000h expozice nalezeny žádné korozní zplodiny.

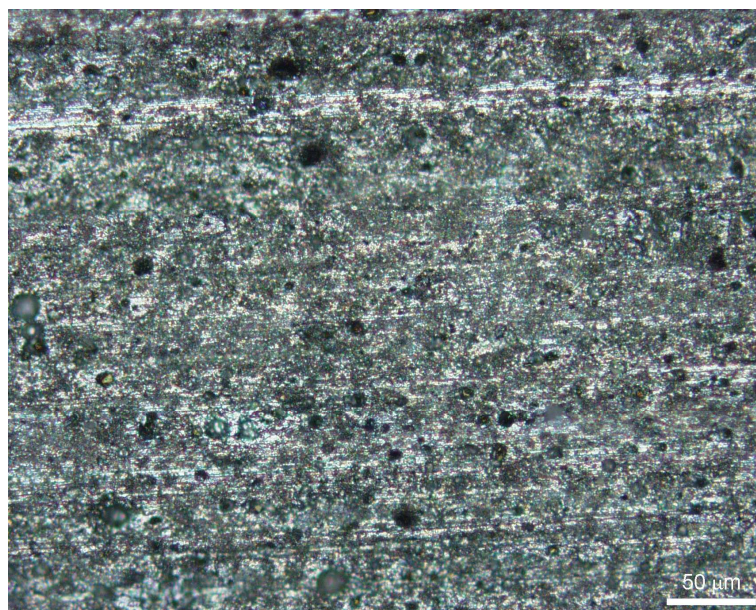
Vzorky typu úhelník po 1000h expozice byly očištěny od korozních zplodin ponořením do roztoku o složení: 500 cm³ H₂O, 30 g CrO₃ (oxid chromový), 36 cm³ H₃PO₄ (kyselina fosforečná) a doplnění na 1000 cm³ H₂O dle normy ČSN 03 8452 [37]. Čištění probíhalo za studena při laboratorní teplotě 22°C po dobu 15 min. Poté byly vzorky opláchnuty lihem a

osušeny v proudu vzduchu. Následně byly vzorky zváženy na analytické váze a z rozdílu hmotnosti před a po zkoušce byly určeny hmotnostní úbytky. Na základě hmotnostních úbytků byla vypočtena korozní rychlost [mm/rok].

Pozn. Zkouška oplachu vzorků je uvedena v podkapitole 8.4.2.2.



Obr. 8.16 Profil povrchu uhlíku po 1000 hodinách expozice v klimatické komoře; 50x; FUSS



Obr. 8.17 Povrch uhlíku po 1000 hodinách expozice v klimatické komoře; 20x

Naměřené a vypočtené hodnoty hmotnostních úbytků

Výpočet hmotnostního úbytku byl dělán na třech vzorcích uhlíku a vypočtené hodnoty jsou v tab. 8.8.

Tab. 8.8 Hmotnostní úbytky a hmotnosti vzorků před a po expozici v klimatické komoře

Ozn. vz.	Hmotnost [g]			Hmotnostní úbytek [g/m ²]	Prům.
	Před zk.	Po zk.	Rozdíl		
U1	11,9247	11,9221	0,0026	0,310	0,317
U3	11,5621	11,5598	0,0023	0,274	
U4	12,3223	12,3192	0,0031	0,369	

Výsledky korozních rychlostí u sledovaných vzorků

Výpočet korozních rychlostí byl dělán opět na třech vzorcích uhlíku a vypočtené hodnoty jsou v tab. 8.9.

Tab. 8.9 Korozní rychlosti vzorků v klimatické komoře

Doba zk. [h]	Ozn. vz.	Korozní rychlost [mm/rok]	Prům.
1000	U1	0,00097	0,001
	U3	0,00086	
	U4	0,00115	

8.4.2.2 Zkouška korozní odolnosti hliníkových slitin v korozní komoře

Vyhodnocení korozní agresivity zkušebního prostoru

Před započítáním samotné zkoušky se musí nejprve stanovit korozní agresivita zkušebního prostoru korozní komory typu DCTC 600P. Byly použity čtyři referenční vzorky z uhlíkové slitiny CR4 podle normy ISO 3574 o rozměrech 150 mm x 100 mm x 1 mm. Po očištění byly tyto vzorky zváženy s přesností na 0,0001 g a jedna strana byla přelepena samolepící plastovou fólií. Vzorky byly uchyceny v příslušných stojanech do každého rohu zkušebního prostoru komory. Po uplynutí 48 hodin v prostředí 5% roztoku NaCl byly referenční vzorky vyjmuty, byly z nich odstraněny korozní zplodiny mechanickým a chemickým čištěním dle [29]. K chemickému čištění byl použit roztok v poměru 1:1; HCl + destilovaná voda + 3,5 g urotropinu, po dobu cca 10 – 15 min. při teplotě 23 °C. Po očištění byly vzorky opláchnuty vodou, pak lihem a osušeny proudem vzduchu.

Vzorky byly zváženy a byl stanoven hmotnostní úbytek [g/m²] u všech čtyř vzorků. Podle [31] je funkce zkušebního zařízení v pořádku, jestliže úbytek referenčních ocelových vzorků činí $70 \pm 20 \text{ g/m}^2$. Podle tabulky 8.10 je zřejmé, že toto zařízení vyhovuje [38].

Tab. 8.10 Hmotnostní úbytky na plochu [g/m^2] u referenčních vzorků [38]

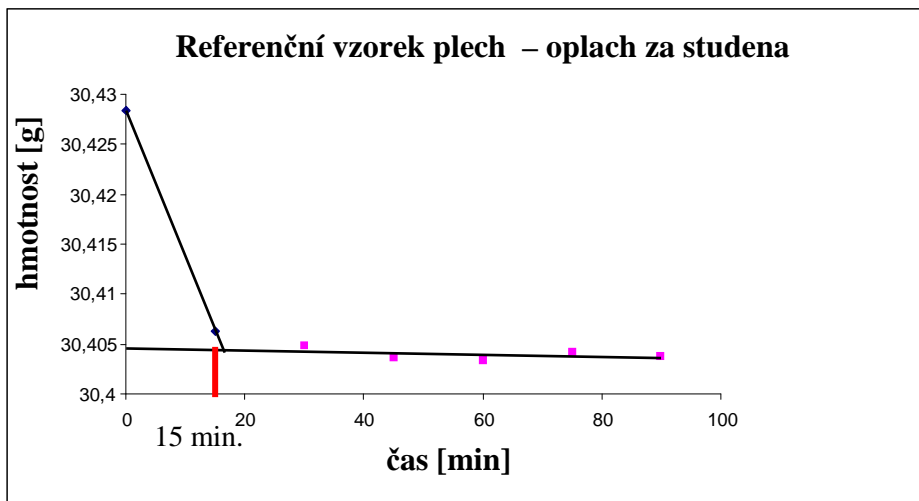
Referenční vzorek	Hmotnostní úbytek [g/m^2]
1	71,990
2	80,438
3	74,390
4	73,590

Zkouška oplachu vzorků od korozních zplodin

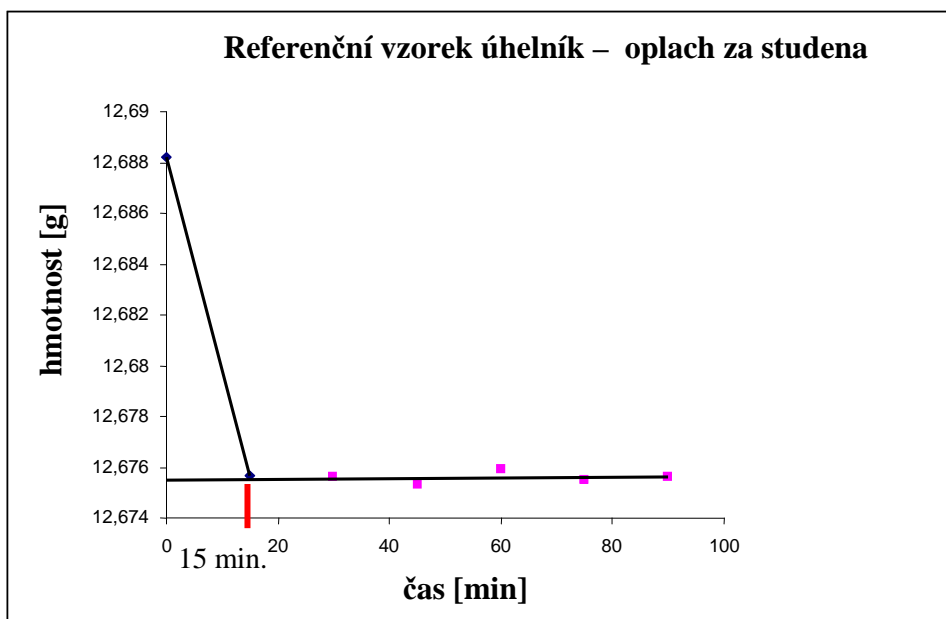
Pro zjištění agresivity oplachu byly použity referenční vzorky typu plechu a úhelníku. Oplach probíhal za studena a za tepla.

Oplach za studena probíhal v souladu s normou ČSN 03 8452 [37] v roztoku o složení 500 cm^3 destilované H_2O , 30 g CrO_3 (oxid chromový), 36 cm^3 H_3PO_4 (kyselina fosforečná) a doplnění na 1000 cm^3 destilované H_2O . Odstranění zplodin za tepla probíhalo v rozmezí 80°C až var, a za studena při laboratorní teplotě 22°C. Pro obě teploty byly použity referenční vzorky typu plech, úhelník v základním stavu a plech s korozními produkty po 96 hodinách expozice v korozní komoře. Vzorky, které nebyly vystaveny koroznímu prostředí byly očištěny izopropanolem.

Oplach za studena probíhal v periodách 15, 30, 45, 60, 75 a 90 min. Po každé době byly referenční vzorky zváženy a získané hodnoty byly zpracovány do grafu jako funkce hmotnosti na počtu cyklů oplachu (graf 8.1 a 8.2). Pomocí této závislosti byla stanovena konečná doba oplachu na 15min., aby nedocházelo k odstraňování i základního materiálu bez korozních zplodin.



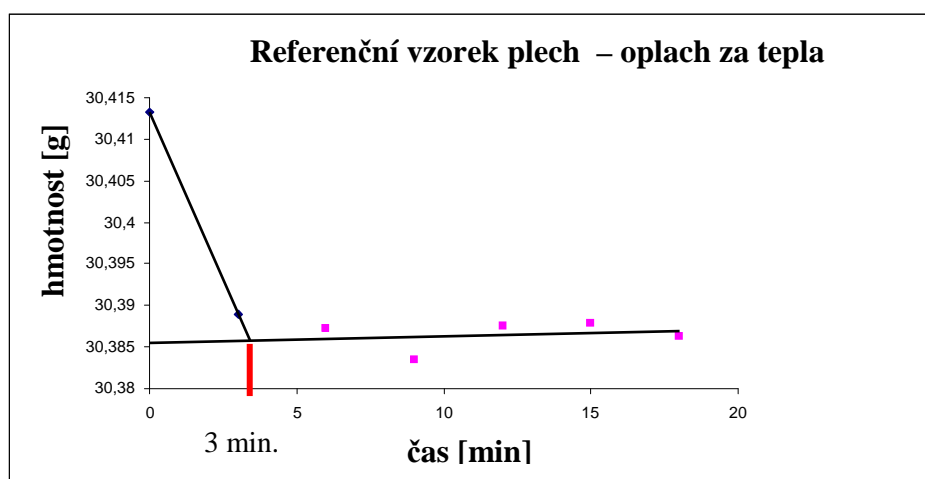
Graf. 8.1 Stanovení konečné doby oplachu za studena na zkušební vzorku plech vystaveném koroznímu prostředí na dobu 96 hodin



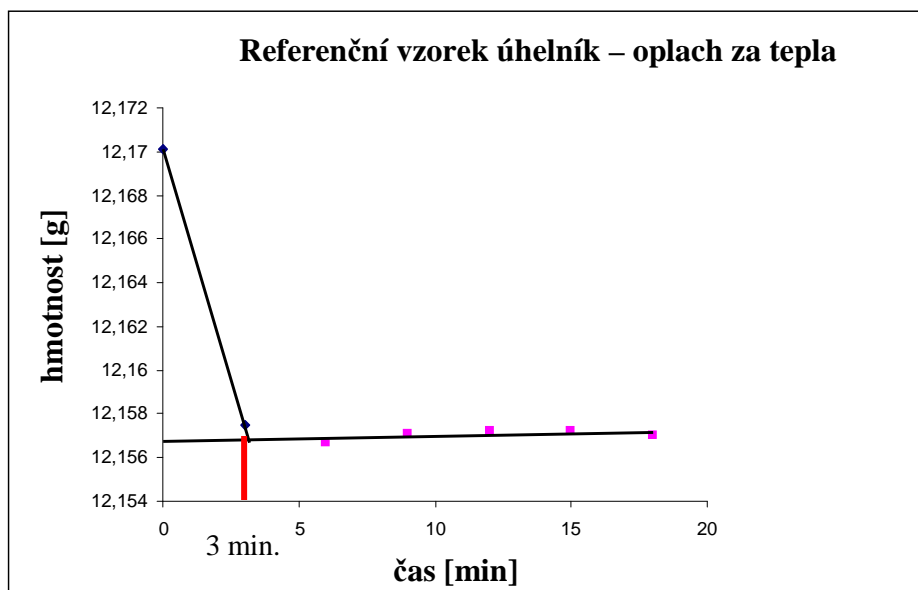
Graf .8.2 Stanovení konečné doby oplachu za studena na referenčním vzorku úhelník

Stejný postup probíhal při oplachu za tepla v roztoku o složení 50 cm³ H₃PO₄ (kyselina fosforečná), 20 g CrO₃ (oxid chromový) a doplnění destilovanou H₂O dle normy ČSN ISO 8407 [29].

Tento postup byl v periodách 3, 6, 9, 12, 15 a 18 min. Opět po každé době byly referenční vzorky zváženy a získané hodnoty byly zakresleny do grafu jako funkce hmotnosti na počtu cyklů (graf 8.3 a 8.4). Z této závislosti byla určena přibližná doba oplachu na 3 min.



Graf. 8.3 Stanovení konečné doby oplachu za tepla na referenčním vzorku plech vystaveném koroznímu prostředí na dobu 96 hodin



Graf. 8.4 Stanovení konečné doby oplachu za tepla na referenčním vzorku uhlíků

Druhá metoda byla vyhodnocena jako výrazně agresivnější a proto bylo obtížné zvolit přesný čas doby oplachování. Z toho důvodu a rovněž z hlediska bezpečnosti byla zvolena první metoda, tj. oplach při laboratorní teplotě. Pro kompletní odstranění korozních produktů byla doba stanovena na 15 min.

Průběh zkoušky v korozní komoře

Průběh zkoušky korozní odolnosti v korozní komoře je dán normou ČSN EN ISO 9227 [36]. Zkouška byla prováděna s odstupňovanou dobou expozice, kdy doba byla v intervalech 48, 96, 240 a 480 hodin. Jednotlivé cykly probíhaly ve zkušebním prostředí 5% roztoku NaCl, koncentrace 50 g/l, při teplotě $35\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ a pH nahromaděného roztoku 6,5 až 7,2.

Typ vzorků byl shodný s korozní zkouškou v klimatické komoře uvedené v kapitole 8.4.2.1. Počet vzorků byl ale navýšen o 5 u každého typu z důvodu 4 period expozice od předešlých 3 použitých v klimatické komoře.

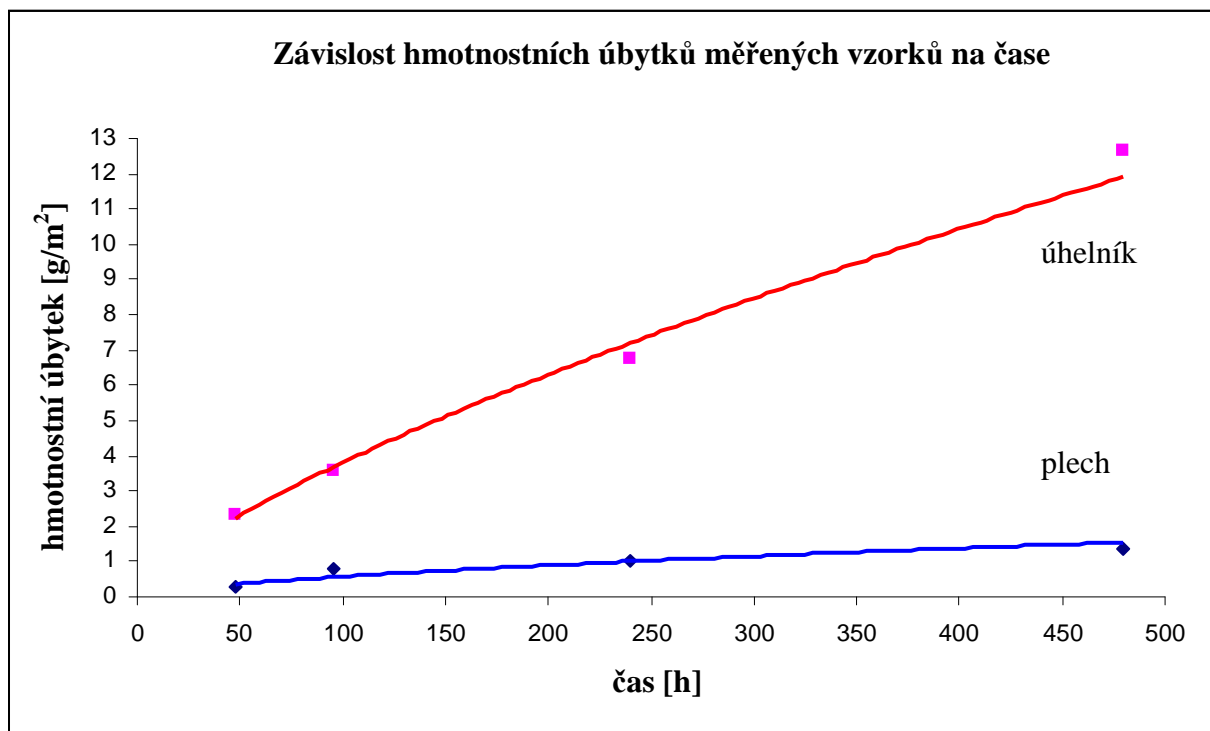
Před expozicí byly vzorky bez povrchové úpravy očištěny a odmaštěny pomocí roztoku izopropanolu. Poté byly zváženy na analytické váze zn. Sartorius s přesností $\pm 0,0001\text{ g}$. Vzorky s povrchovou úpravou se nevážily.

Po vyjmutí vzorků z korozní komory byly očištěny od korozních zplodin ponořením do roztoku o složení: 500 cm³ H₂O, 30 g CrO₃ (oxid chromový), 36 cm³ H₃PO₄ (kyselina fosforečná) a doplnění na 1000 cm³ H₂O dle normy ČSN 03 8452 [37]. Čištění probíhalo za studena při laboratorní teplotě 22°C po dobu 15 min. Poté byly vzorky opláchnuty lihem a osušeny v proudu vzduchu. Následně byly vzorky zváženy na analytické váze a z rozdílu hmotnosti byly určeny hmotnostní úbytky. Tento postup se opakoval u každé doby expozice. Na základě korozních úbytků byla vypočtena korozní rychlost [mm/rok]. Příklad výpočtu korozní rychlosti je uveden níže.

U vzorků s povrchovou úpravou po 480h expozice nedocházelo k porušení ochranného nátěru, které by naznačovalo vznik korozních produktů pod ním.

Naměřené a vypočtené hodnoty hmotnostních úbytků

V příloze P2.1 jsou uvedeny hmotnosti vzorků před a po expozici v korozní komoře včetně vypočtených hmotnostních úbytků. V grafu 8.5 je stanovena závislost hmotnostních úbytků na době expozice v korozní komoře. Vyznačené hodnoty jsou průměrnou hodnotou 5 vzorků za každou dobu expozice.



Graf 8.5 Závislost hmotnostních úbytků měřených vzorků na době expozice v korozní komoře

Příklad výpočtu korozní rychlosti pro vzorek plech bez povrchové úpravy po 96 hodinách

Příklad výpočtu pouze pro jeden vzorek je uveden z toho důvodu, že pro ostatní vzorky při jedné době expozice je postup výpočtu analogický. V tab. 8.11 jsou uvedeny nezbytné údaje potřebné pro daný výpočet.

Tab. 8.11 Hodnoty pro výpočet korozní rychlosti pro vzorek plech po 96 hodinách expozice

Čas expozice [h]	Hustota AlCu4Mg1, ρ [g/cm ³]	Exponovaná plocha vzorku, S [mm ²]	Hmotnost počáteční, m_1 [g]	Hmotnost konečná, m_2 [g]	Hmotnostní úbytek, m_u [g]
96	2,6989	30000	29,9394	29,9121	0,0273

I. výpočet objemu úbytku materiálu

$$V = \frac{m_u}{\rho} = \frac{0,0273 \text{ g}}{2,6989 \text{ g/cm}^3} = 10,115 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 = \underline{\underline{10,115 \text{ mm}^3}}$$

II. výpočet podílu objemu úbytku a exponované plochy vzorku

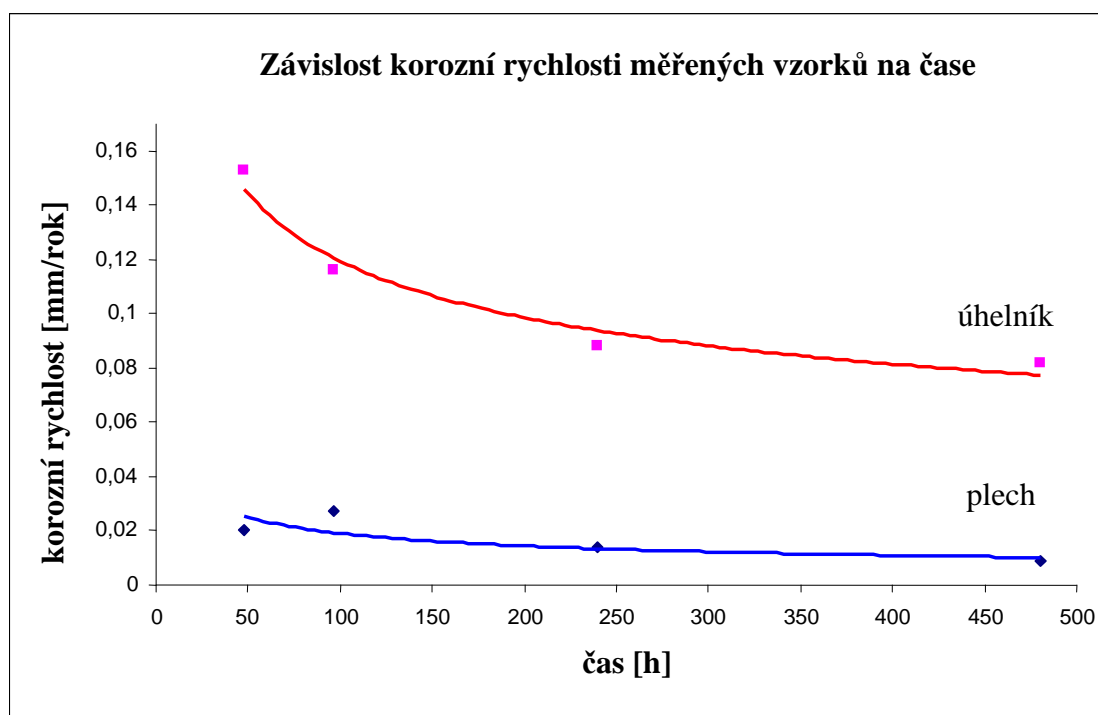
$$\frac{V}{S} = \frac{10,115 \text{ mm}^3}{30000 \text{ mm}^2} = \underline{0,000337 \text{ mm}}$$

III. výpočet korozní rychlosti

$$v_k = \frac{V/S}{\text{doba expozice}} \cdot \text{hodiny v roce} = \frac{3,37 \cdot 10^{-4} \text{ mm}}{96 \text{ h}} \cdot 8760 \text{ h} = \underline{0,030767 \text{ mm / rok}}$$

Výsledky korozních rychlostí u sledovaných vzorků

Hodnoty korozních rychlostí všech vzorků jsou uvedeny v příloze P2.2. V grafu 8.6 je stanovena závislost korozní rychlosti Al slitin na době expozice v korozní komoře. Vyznačené hodnoty jsou průměrnou hodnotou 5 vzorků za každou dobu expozice.

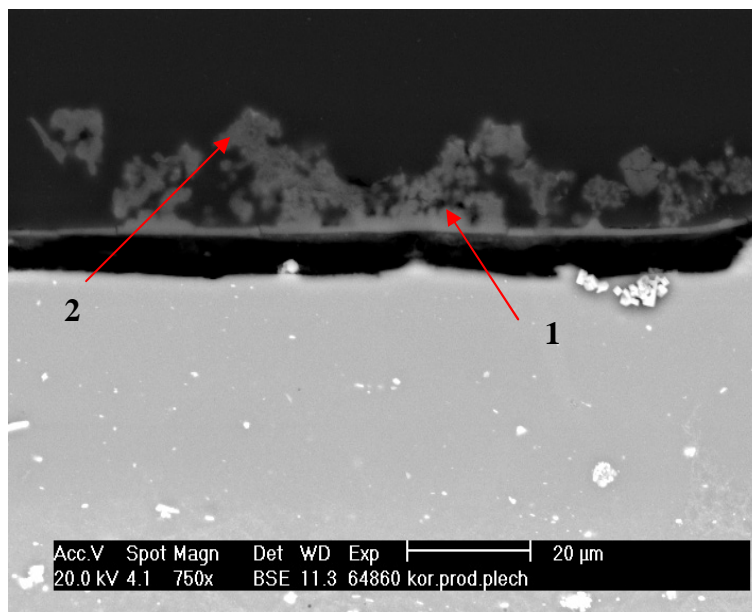


Graf 8.6 Závislost korozní rychlosti měřených vzorků na době expozice v korozní komoře

8.4.3 Chemická analýza korozních produktů

Chemická analýza korozních produktů proběhla na vzorcích typu plech a úhelník, které byly vystaveny 168 hodinám expozice v korozní komoře. Vzorky byly připraveny metodou zalisování za studena. Pro zhodnocení chemického složení fází byl použit rastrovací elektronový mikroskop.

Na obr. 8.18 v místech označení 1 a 2 (tab. 8.12) proběhla analýza korozních produktů, která určila přítomnost kyslíku, sodíku a chloru. Analýza byla provedena na vzorku typu plech po 168 hodinách expozice v korozní komoře.

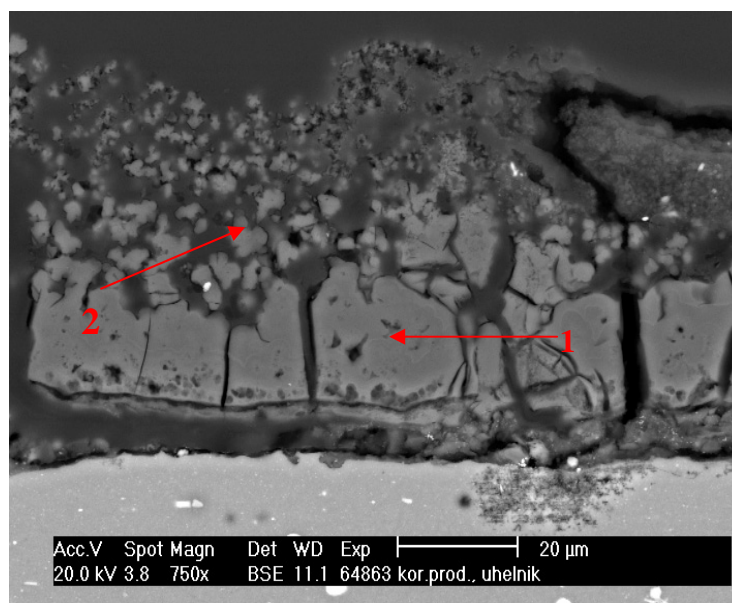


Obr. 8.18 Analýza korozních produktů po 168h expozice v korozní komoře na vzorku typu plech; REM

Tab. 8.12 Chemická analýza korozních produktů na vzorku plech po 168h expozice

Analýza	Místo	Množství [hm. %]			
		Al	O	Na	Cl
bodová	1	44,23	41,59	3,3	10,88
bodová	2	47,67	38,59		12,74

Tatáž analýza byla uskutečněna na vzorku typu uhlíkník, kde byla zjištěna přítomnost kyslíku, hliníku a chloru. Místa detekce jsou znázorněna v obr. 8.19 a v tab. 8.13 je uvedeno zastoupení množství těchto prvků.



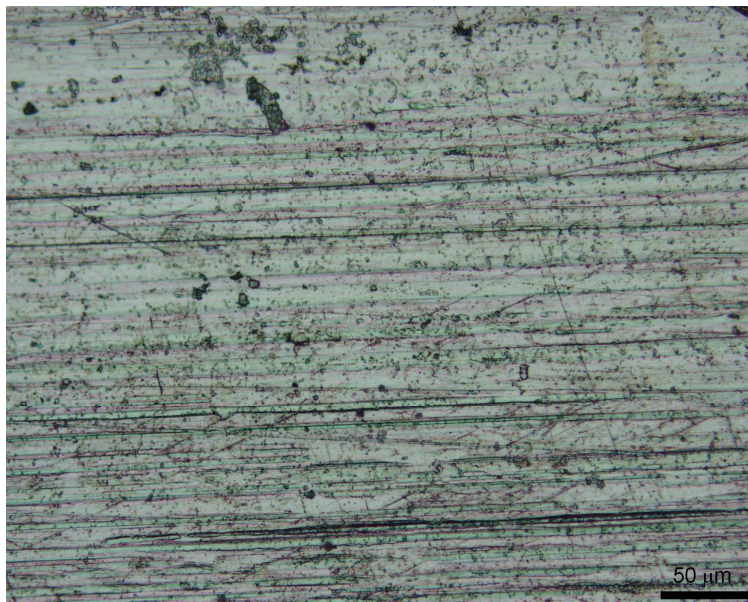
Obr. 8.19 Analýza korozních produktů po 168h expozice v korozní komoře na vzorku typu uhlíkník; REM

Tab. 8.13 Chemická analýza korozních produktů na vzorku úhelník po 168h expozice

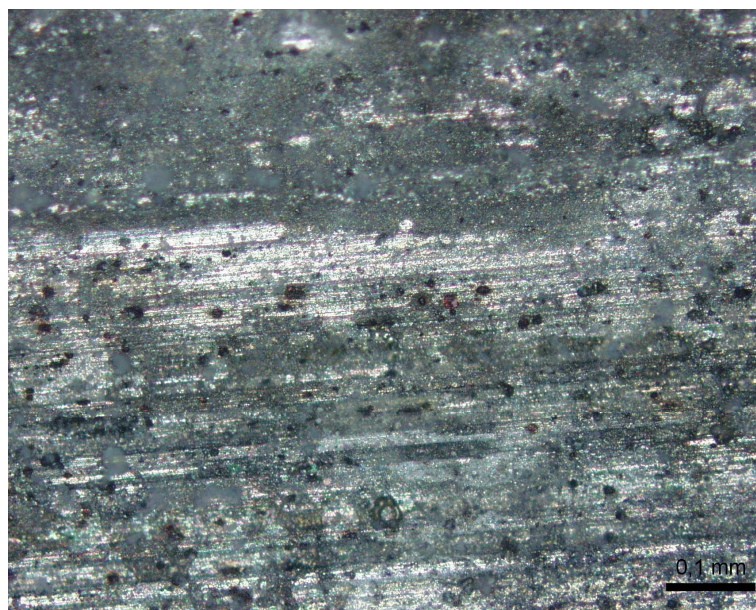
Analýza	Místo	Množství [hm.%]		
		Al	O	Cl
bodová	1	39,72	58,71	1,57
bodová	2	38,69	56,43	4,87

8.4.4 Hodnocení vzhledu povrchu po korozním napadení

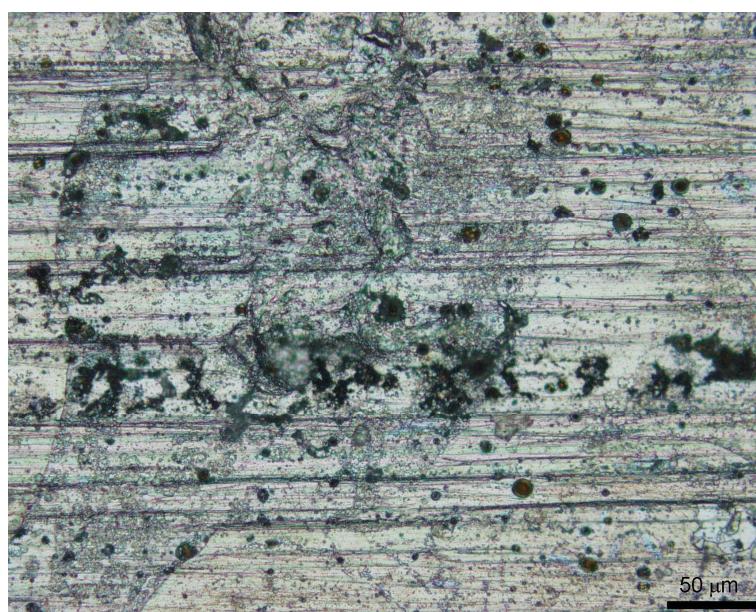
Povrch zkušebních vzorků po korozním napadení se nejprve hodnotil vizuálně a poté byl dokumentován pomocí světelného mikroskopu Olympus GX71 se snímací kamerou DP 11 – Olympus. Na základě těchto hodnocení bylo zjištěno, že charakter plošného napadení je u všech vzorků zkušebních slitin hliníku podobný. Po 96 hodinách expozice v korozní komoře byly na povrchu patrné malé lokální oblasti korozního napadení, které se svým charakterem nejvíce podobaly nerovnoměrné korozi a to korozi důlkové. Po delších dobách expozice se napadení rozrůstalo do hloubky i do plochy. Pro názornost jsou na obr. 8.20 až 8.25 uvedeny příklady napadení povrchu u vzorků plech a úhelník po 48 , 96 a 240h.



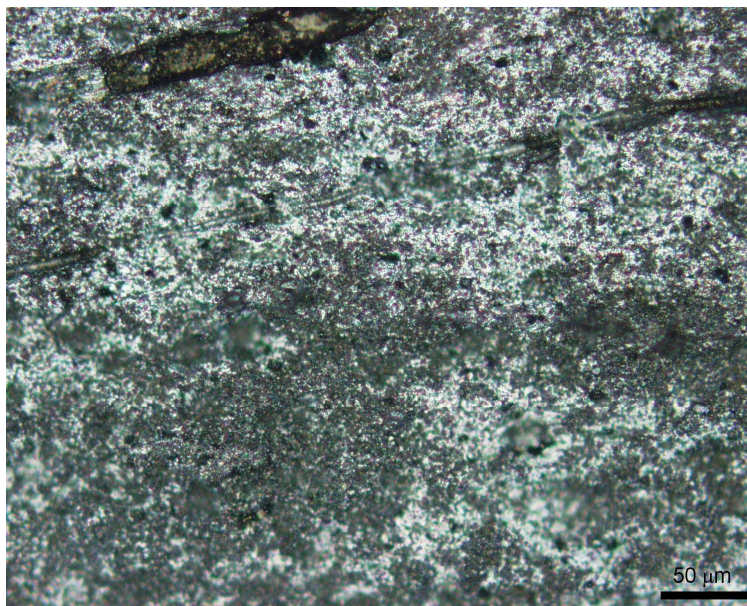
Obr. 8.20 Povrch plechu po 48 hodinách expozice v korozní komoře; 20x



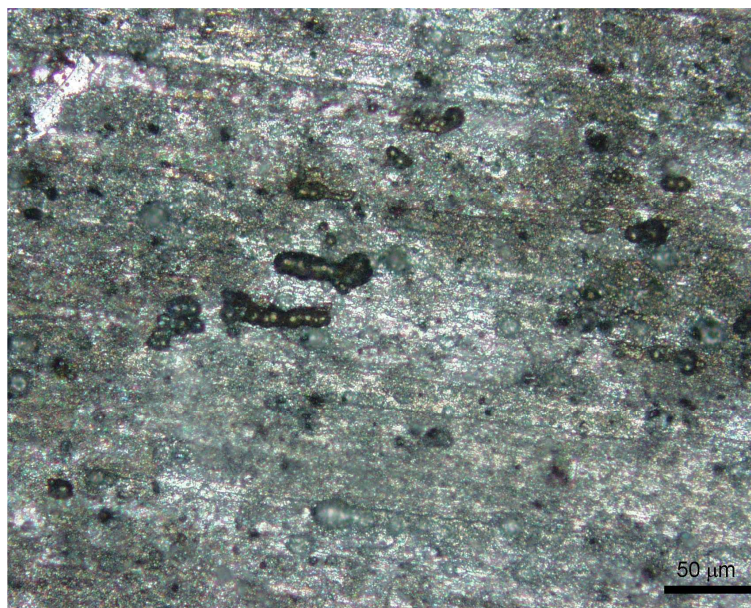
Obr. 8.21 Povrch plechu po 96 hodinách expozice v korozní komoře; 10x



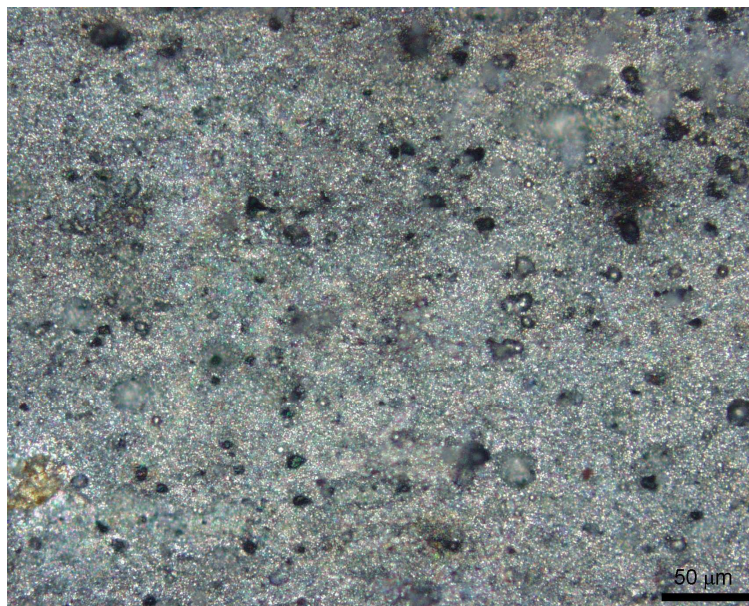
Obr. 8.22 Povrch plechu po 240 hodinách expozice v korozní komoře; 20x



Obr. 8.23 Povrch úhelníku po 48 hodinách expozice v korozní komoře; 20x



Obr. 8.24 Povrch úhelníku po 96 hodinách expozice v korozní komoře; 20x



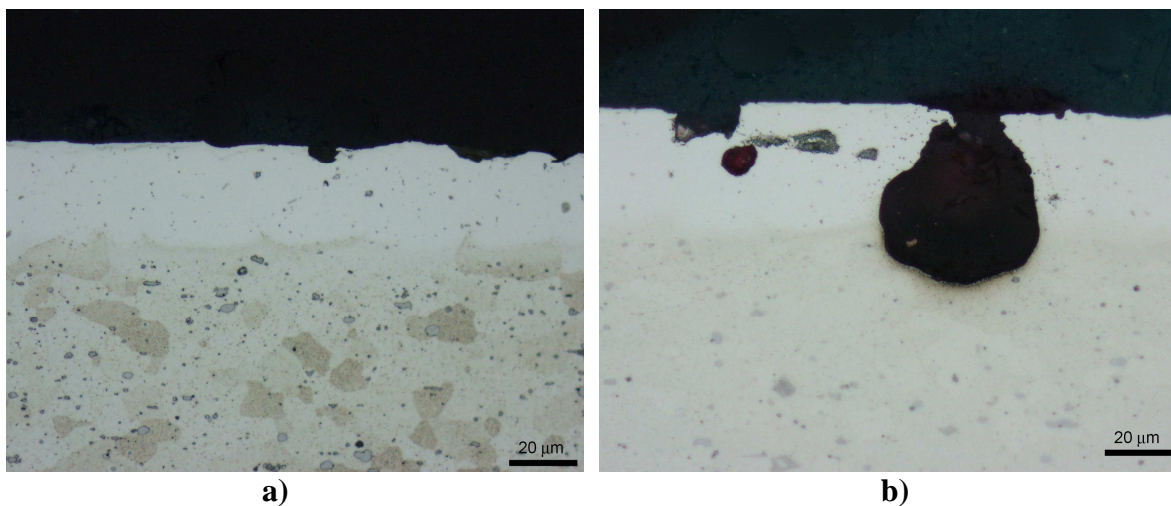
Obr. 8.25 Povrch úhelníku po 240 hodinách expozice v korozní komoře; 20x

8.4.5 Metalografické hodnocení profilu povrchu Al slitin

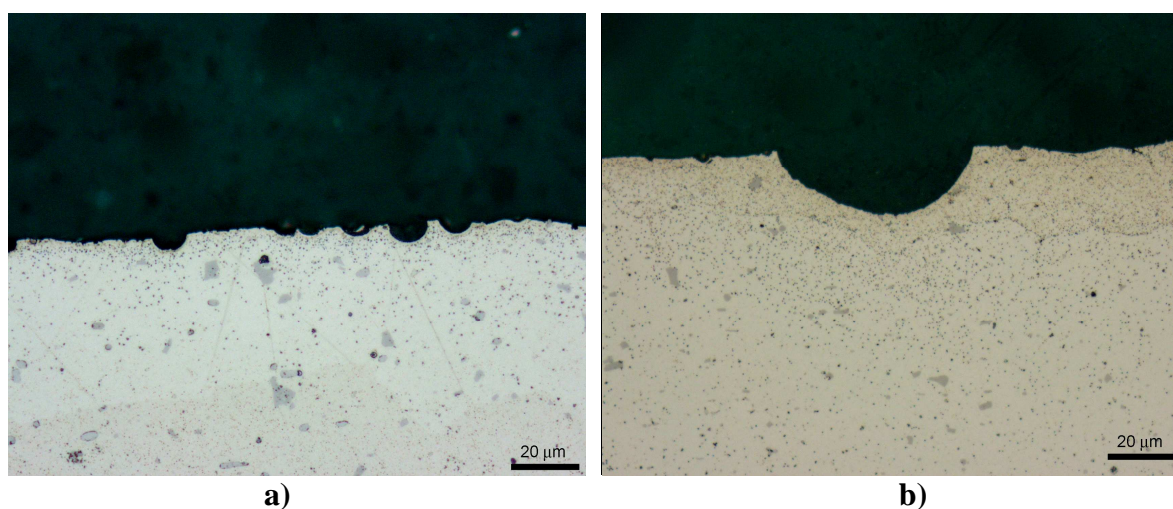
Hodnocení profilu povrchu na vzorcích po jednotlivých dobách expozic v korozní komoře s prostředím 5% roztoku NaCl se dělalo v naleptaném stavu pomocí kapaliny FUSS, tj. hliníkový substrát (7,5ml HF, 8 ml HNO₃, 25 ml HCl a 1000 ml H₂O), aby se zviditelnila povrchová úprava vzorků typu plech a mohla se stanovit hloubka korozního napadení, případně plošný úbytek vrstvy Al o čistotě 99,5%, kterou byl plech opatřen. Leptání se provádělo i na úhelnících, aby byla zviditelněna struktura. Poté se stanovoval druh koroze porovnáním s příslušnými etalony, viz norma ČSN 03 8137 [30]. Mimo to se sledovala souvislost mezi korozním napadením a strukturou materiálu. K pozorování profilu vzorků byl použit světelný mikroskop Olympus GX71 se snímací kamerou DP 11 – Olympus. Řez vzorků se volil náhodně a to tak, aby se vyloučil vliv poškození Al vrstvy na vzorcích typu plech na hranách z důvodu stříhu vzorků z pásu plechu. Řez vzorku byl prováděn souhlasně s normou ČSN 03 8137 [30].

8.4.5.1 Charakter napadení v naleptaném stavu

U jednotlivých slitin hliníku bylo pozorováno, že charakter napadení je zcela podobný pro všechny zkušební materiály, plech resp. úhelník. Na obr. 8.26 je uveden příklad korozního napadení po 96 a po 480 hodinách expozice. Je zde patrné, že korozní napadení po 480h je ve srovnání s 96h ve větším měřítku a napadení je spíše lokální. U úhelníků začalo napadení nazrústat do větší plochy. Z obr. 8.26 a 8.27 je zřejmé, že hloubka se s časem expozice zvětšuje a u plechů dochází i k porušení struktury pod hliníkovou vrstvou na povrchu.



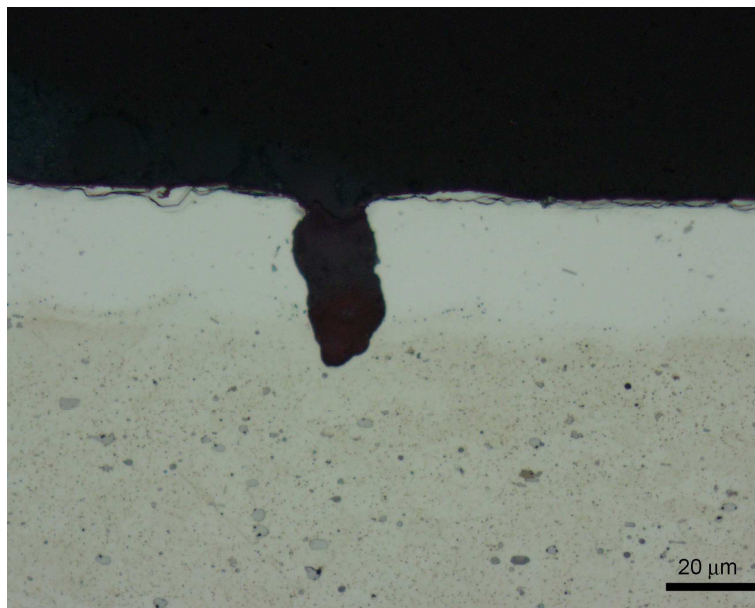
Obr. 8.26 Profil povrchu vzorku plech po 96 a 480 hodinách expozice, a) 96h; b) 480h; 50x; FUSS



Obr. 8.27 Profil povrchu vzorku úhelník po 96 a 480 hodinách expozice, a) 96h; b) 480h; 50x; FUSS

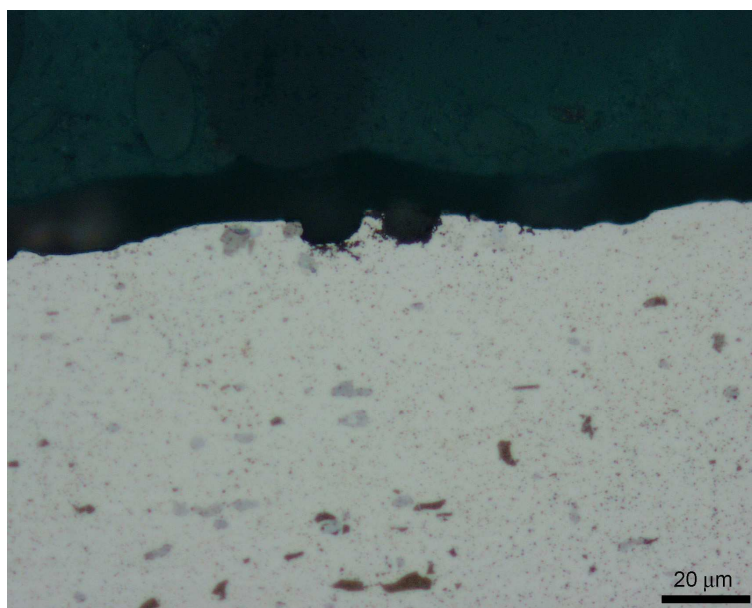
8.4.5.2 Druh koroze, souvislost mezi korozním napadením a strukturou

Pro stanovení druhu koroze na vzorku plech byl použit vzorek po 240 hodinách expozice. Na základě pozorování obr. 8.27 a následném porovnání s etalony příslušné normy [30] bylo stanoveno, že se korozní napadení nejvíce podobá bodové korozi. Tento druh korozního napadení byl pro všechny vzorky typu plech shodný.



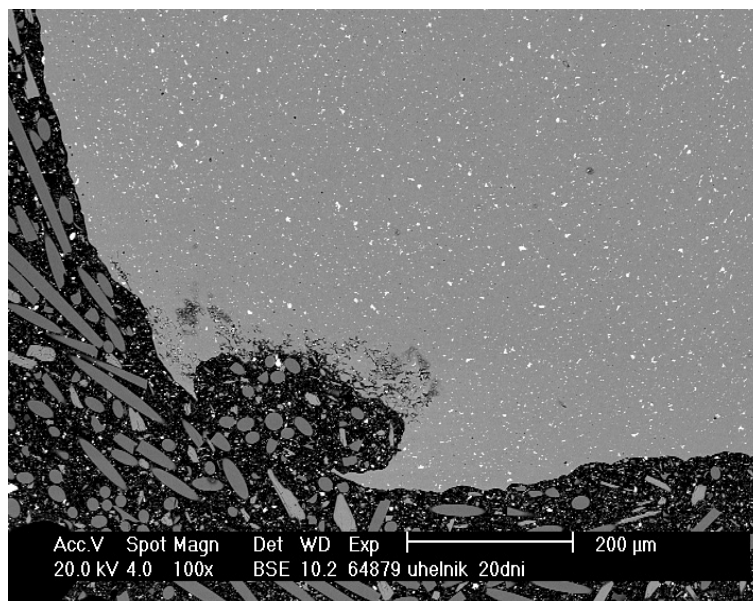
Obr. 8.27 Profil povrchu vzorku plech po 240 hodinách expozice; 50x; FUSS

Pro stanovení druhu koroze na vzorku typu úhelník byl použit vzorek po 240 hodinách expozice. U vzorků typu úhelník (obr. 8.28) se na základě porovnání s etalony příslušné normy [30] vyhodnotilo, že se korozní napadení nejvíce podobá důlkové korozi. Tento druh korozního napadení byl pro všechny vzorky typu úhelník shodný.

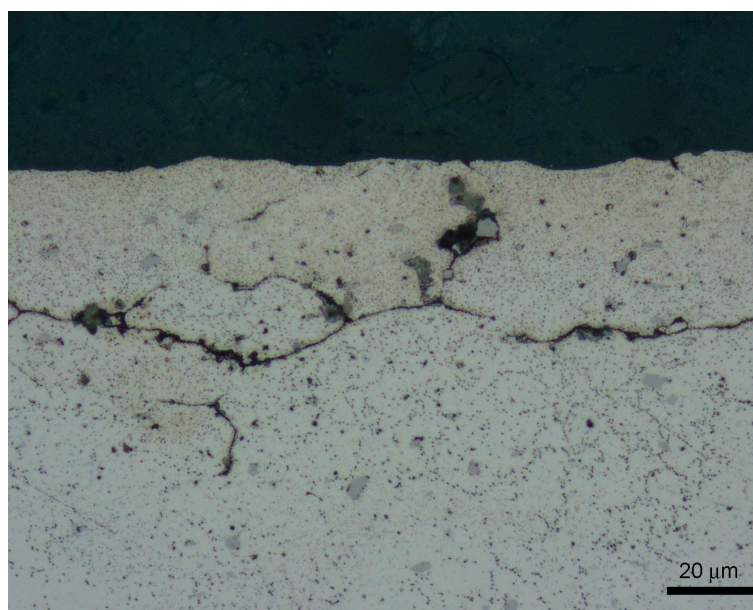


Obr. 8.28 Profil povrchu vzorku úhelník po 240 hodinách expozice; 50x; FUSS

Po době expozice 480h se na vzorku typu úhelník kromě důlkové koroze objevila koroze po hranicích zrn, která se šířila od hrany vzorku dále pod povrchem (obr 8.29 a 8.30).



Obr. 8.29 Úhelník po 480 hodinách expozice v korozní komoře; struktura na hraně napadená mezikrystalovou korozí; FUSS; REM

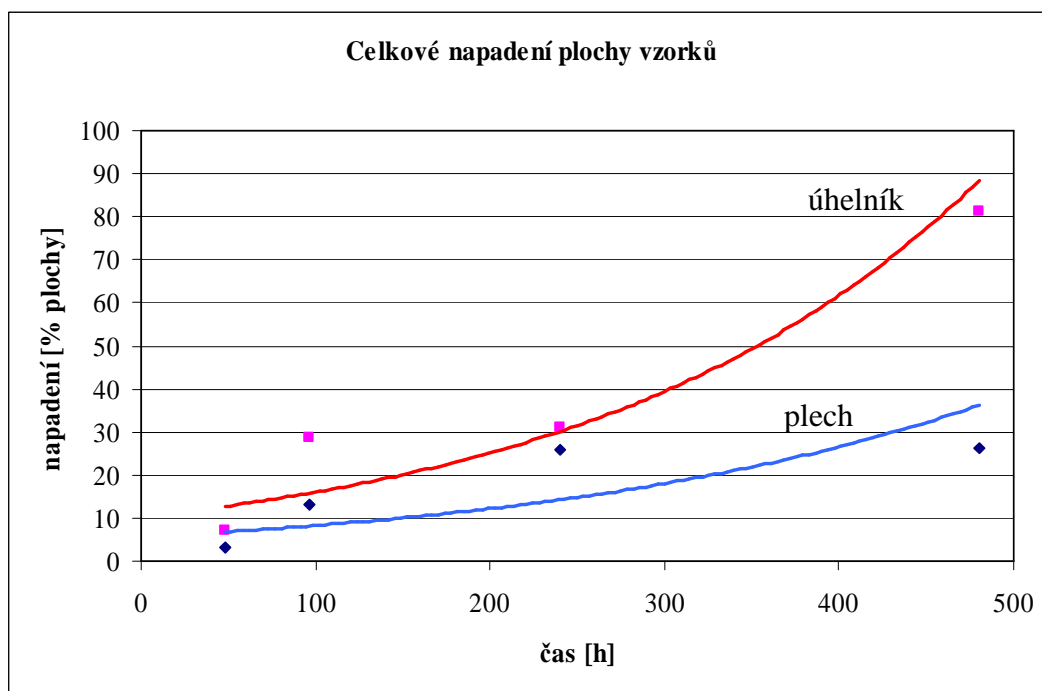


Obr. 8.30 Detail mezikrystalové koroze u úhelníku po 480 hodinách expozice v korozní komoře; koroze se šíří po hranicích fází s vyšším obsahem Al, Mg a Cu; 50x; FUSS

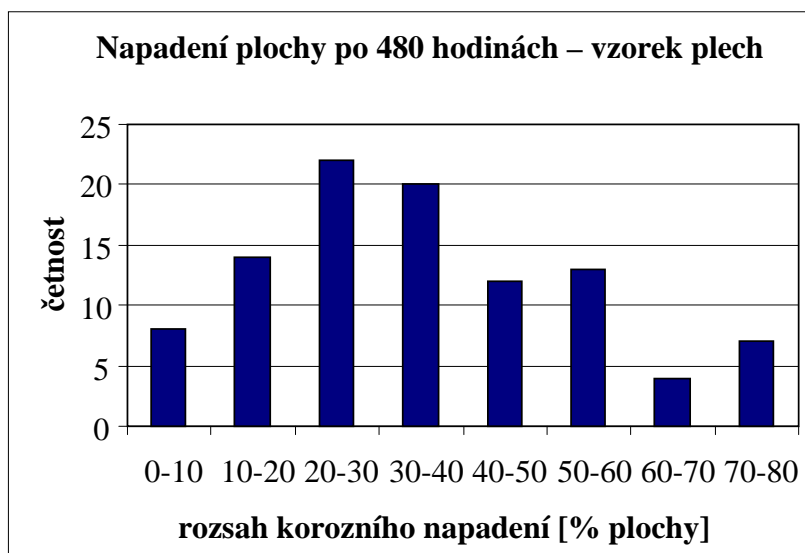
8.4.6 Obrazová analýza

Pro zjištění tloušťky Al vrstvy na vzorku typu plech, hloubky napadení a plošnou analýzu napadené plochy vzorků, byl použit počítačový program Olympus Analysis 5. Pro plošnou analýzu napadené plochy se vzorky po oplachu od korozních zplodin skenovaly ze všech stran a pak se použil zmíněný počítačový program, pomocí něhož se určilo procentuální napadení celkové plochy vzorků. V příloze (tab. P3.1) je zaznamenána průměrná hodnota procentuálního napadení celkové plochy získaná jako průměr z deseti měření po každé době expozice, na jehož základě byl vytvořen graf 8.7.

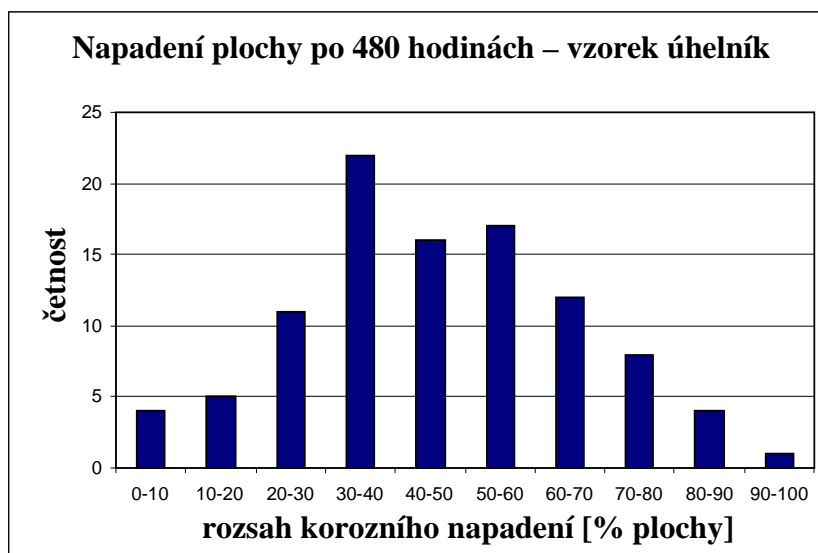
Dále se měřilo napadení plochy po 480 hodinách expozice a byl vytvořen histogram v závislosti četnost a plošný rozsah korozního napadení (graf 8.8 a 8.9). Plocha jedné strany plechu činila 15000 mm² a úhelníku 2100 mm² a zjištěný plošný rozsah korozního napadení se vyhodnocovalo z plochy cca 50 mm². Na každém typu vzorku bylo provedeno sto měření.



Graf. 8.7 Procentuální napadení celkové plochy vzorků v korozní komoře po jednotlivých dobách expozic



Graf 8.8 Histogram četnosti napadené plochy po 480h expozice u vzorků plech

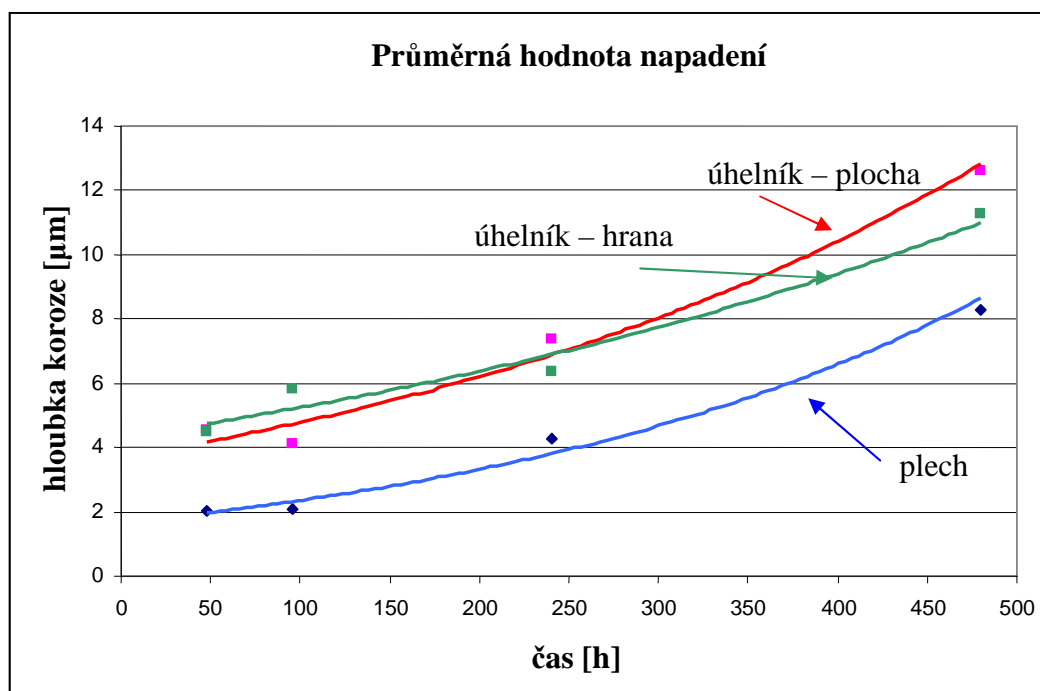


Graf 8.9 Histogram četnosti napadené plochy po 480h expozice u vzorků úhelník

Pro zjištění tloušťky povrchové ochranné vrstvy se udělaly metalografické výbrusy. Výsledky jsou uvedeny v kapitole 8.1.

Hloubka napadení se zjišťovala na naleptaných výbrusech pomocí FUSSE a opětovně byl použit program Olympus Analysis 5. V příloze (tab. P4.1) je vypočtena průměrná hloubka napadení vždy dvou náhodně vybraných plechů a úhelníků z každé sady po 48, 96, 240 a 480h. Z tab. P4.1 byl vytvořen graf 8.10 průměrné hloubky napadení. U úhelníků se měřilo napadení zvlášť na ploše a hranách.

Pozn. V této tabulce a grafu není zakomponován plošný úbytek jednotlivých vzorků.



Graf. 8.10 Hloubka korozního napadení u vzorků v korozní komoře

9. DISKUZE VÝSLEDKŮ

9.1 Porovnání struktur v základním stavu u plechů a úhelníků

Chemické složení vzorků bylo porovnáváno s chemickým složením, které bylo ověřeno na OPS. Bylo zjištěno, že chemické složení odpovídá (viz tab. 8.1 a 8.2).

Mikrostruktura u posuzovaných vzorků slitiny Al připravovaných technologií tváření a následným vytvrzením je u plechů a úhelníků rozdílná. U plechů, které jsou opatřeny ještě povrchovou ochrannou vrstvou hliníku o čistotě 99,5% se ve struktuře AlCu4Mg1 vyskytují fáze typu AlCuFeMn a AlCuMn. Fáze typu AlFeMn má ostrohranný tvar, zatímco fáze ve kterých je obsažen větší podíl Cu a Mg, mají více globulární morfologii.

V povrchové ochranné vrstvě tvořené 99,5% Al byl v některých místech naměřen určitý podíl Fe a Si, což ukazovalo na přítomnost intermetalické fáze AlFeSi. Tyto fáze byly ostrohranného tvaru a vyskytovaly se ojediněle.

U vzorků typu úhelník se jednalo o dural typu AlCu4Mg1. Podobně jako u plechů se v základní matici tvoření substitučním tuhým roztokem mědi i hořčíku v hliníku vyskytovaly fáze typu AlCuFeMn, AlFeMnSi. Jejich rozložení bylo náhodné, ale velikost byla větší než v případě vzorků plechů. Také obsah železa, manganu a křemíku byl ve srovnání s plechy vyšší.

9.2 Ověření homogenity korozního prostředí

V případě klimatické komory se homogenita a agresivita zkušebního prostředí nemusela před započítím zkoušky provádět z důvodu, že po výrobě proběhla kalibrace zařízení. Hodnoty rozptylu teplot jsou v souladu s [33, 34].

U korozní komory před započítím samotné zkoušky proběhla zkouška agresivity korozního prostředí. Šlo o ověření homogenity a agresivity prostředí ve zkušebním zařízení a porovnáním s normou [31]. Po získání korozních úbytků ocelových referenčních vzorků po 48 hodinách expozice v 5% roztoku NaCl bylo stanoveno, že funkce komory je plně vyhovující.

9.3 Makroskopické zhodnocení vlivu daného korozního prostředí

Po vizuální kontrole povrchu zkušebních vzorků, které byly podrobeny korozním zkouškám v klimatické a korozní komoře se u všech vzorků hodnotil charakter napadení.

V případě klimatické komory se korozní produkty objevily na vzorcích typu úhelník až po 1000 hodinách expozice. Jednalo se o charakter rovnoměrného rozmístění korozního napadení (viz obr. 8.17). U ostatních vzorků, tedy plechů a vzorků s povrchovým ochranným nátěrem nebylo zjištěno korozní napadení.

U korozní komory byl u všech vzorků hodnocen charakter plošného napadení jako nerovnoměrná koroze. Po 48 hodinách expozice byla plocha vzorkového materiálu plechů a úhelníků bez povrchového ochranného nástříku napadena lokálně (viz obr. 8.20 a 8.23) a po delší době expozice se korozní napadení rozrůstalo po celé ploše (viz obr. 8.21, 8.22; 8.24 a 8.25). V případě vzorků s povrchovou ochrannou vrstvou nedošlo po 480 hodinách expozice ke vzniku žádných korozních produktů pod ochranným nátěrem.

9.4 Metalografické vyhodnocení charakteru korozního napadení na povrchu vzorků

Při určování druhu korozního napadení povrchu vzorku na příčném řezu v naleptaném stavu bylo porovnáním s příslušnými etalony [30] zjištěno, že se v případě klimatické komory jedná o charakter rovnoměrného rozmístění korozního napadení (viz kapitola 3.5) a tvar

napadení může být přechodem mezi rovnoměrnou a selektivní korozí (viz obr. 8.16). Tento druh koroze se projevil jen u úhelníků po 1000 hodinách expozice. Důvodem je přítomnost mědi, která se projevuje jako nepříznivá. U plechů s povrchovou vrstvou Al bylo naměřené množství mědi v této vrstvě výrazně menší, což způsobilo, že nedošlo ke vzniku korozních zplodin. Ostatní vzorky, plech a vzorky s povrchovou ochrannou vrstvou nátěru, nebyly ani po 1000 hodinách napadeny.

V případě korozní komory při určování druhu korozního napadení povrchu vzorku na příčném řezu v naleptaném stavu bylo porovnáním s příslušnými etalony [30] zjištěno, že se u vzorků typu plech jedná o bodovou korozi (viz kapitola 3.5). S prodlužujícím se časem docházelo k rozvoji koroze na celý povrch a také se zvětšovala hloubka korozního napadení, která u vzorků plechu zasahovala až pod povrchovou vrstvu hliníku. Analýza korozních produktů ukázala, že se nad povrchovou ochrannou vrstvou hliníku vyskytuje velké množství hliníku, kyslíku, chloru a sodíku. Z toho plyne, že jde o oxidy hliníku, které dále reagovaly s korozním prostředím 5% roztoku NaCl a s postupem času se hloubka napadené plochy dostávala až pod vrstvu Al (viz obr. 8.27).

V případě úhelníků bylo stanoveno, že jde o korozi důlkovou (viz kapitola 3.5). S prodlužujícím se časem expozice docházelo podobně jako u plechů k rozvoji koroze na celý povrch, ale během kratší doby a také ke zvětšování průměru důlků. Z analýzy korozních produktů bylo zjištěno, že se v blízkosti povrchu vyskytuje značné množství kyslíku, hliníku a hořčíku a s větší vzdáleností se vyskytuje určitý podíl chloru. Také tedy docházelo k reakci chloru s oxidy hliníku ale ve větší míře než v případě plechu.

U úhelníků se po 480 hodinách expozice v korozní komoře začala objevovat mezikrystalová koroze, která probíhala po hranicích zrn. Její vznik lze spojovat i s výskytem intermetalických fází, ve kterých bylo nalezeno velké množství hliníku, mědi a hořčíku. Tato koroze se rozšiřuje od hrany vzorku dál pod jejím povrchem (viz obr. 8.29 a 8.30). Jedná se o elektrochemickou korozi a souvisí se vznikem mikročlánku mezi fází Al_2CuMg a maticí, kdy tato fáze má v použitém roztoku NaCl katodický charakter. Vzniklý mikročlánek pak zvyšuje korozní rychlost.

S rostoucím časem expozice také docházelo k oslabení tloušťky Al vrstvy u plechů a k oslabení celkové tloušťky úhelníků z důsledku rovnoměrné koroze.

9.5 Vyhodnocení zkoušky korozní odolnosti Al slitin v klimatické komoře a v prostředí 5% roztoku NaCl

V prostředí klimatické komory se na vzorcích typu plech po 1000 hodinách expozice neobjevovaly žádné korozní produkty. Totéž bylo zjištěno na vzorcích s povrchovou ochrannou vrstvou nátěru. Souvisí to se vznikem pasivační vrstvy Al_2O_3 , která je velice stabilní. Na vzorcích typu úhelník se ale po zmíněné době expozice objevily první známky korozního napadení, jak je patrné na obr. 8.16. Na základě tohoto zjištění byl stanoven hmotnostní úbytek a dále korozní rychlost (viz tab. 8.8. a 8.9), kdy výsledná hodnota je brána jako průměr ze tří vzorků. Z výsledků je zřejmé, že výsledné hodnoty hmotnostního úbytku a korozní rychlosti jsou nízké z důvodu vzniku pasivační vrstvy Al_2O_3 , jejíž rychlost narušování v klimatické komoře byla minimální.

Hmotnostní úbytky (graf 8.5) a korozní rychlosti (graf 8.6) jednotlivých sad vzorků v prostředí 5% roztoku NaCl byly vypočteny z hmotnostních úbytků po dané době expozice v korozní komoře (viz tab. P2.1 a P2.2). Pro zhotovení grafů hmotnostních úbytků a korozních rychlostí se použily vypočtené průměrné hodnoty z každé sady vzorků, tedy pěti, po jednotlivých dobách expozic. Jak je z grafů hmotnostních úbytků patrné (viz graf 8.5), největší úbytek byl hodnocen u vzorků typu úhelník. U plechů byly tyto úbytky menší z důvodu povrchové vrstvy Al o čistotě 99,5%, která se jevila jako stabilní. Z výsledných hodnot také

vyplývá, že i korozní rychlosti se lišily a největší byly pozorovány na úhelnících. Z grafu 8.6 je zřejmé, že korozní rychlost se u obou typů vzorků s prodlužující dobou expozice snižovala. To souvisí se vznikem plošné, ale rovněž i bodové a důlkové koroze, kdy korozní produkty zůstávají v těchto místech a nedochází k jejich odstraňování z místa vzniku.

Pro zjištění rozsahu korozního napadení plochy vzorků po 480 hodinách expozice v korozní komoře, byl vytvořen histogram četnosti napadené plochy (graf 8.8 a 8.9) z důvodu porovnání vzorků plechů a úhelníků. Největší četnost napadení u úhelníků je v rozmezí 30 až 40%, kdežto u plechů v rozmezí 20 až 30%. Z porovnání výsledků vyplývá, že procento napadené plochy u plechů je menší než u úhelníků. Mimo to byl vytvořen graf celkové napadené plochy po jednotlivých dobách expozic (viz graf 8.7). Z těchto výsledků plyne stejný závěr, jak u předchozího porovnání, že procentuální napadení celkové plochy je u úhelníků větší.

10. ZÁVĚRY

Z dosažených výsledků provedených experimentů korozní odolnosti hliníkových slitin v klimatické komoře v prostředí atmosféry zadané vlhkosti a v korozní komoře s prostředím 5% roztoku NaCl lze vyslovit následující závěry:

- materiálem potahového plechu draku letadla je hliníkové slitina, na které byla naplátována vrstva hliníku. Ve struktuře vzorku z plechu jakosti AlCu4Mg1 (GOST D16 ATV) se v matici tvořené substitučním tuhým roztokem mědi a hořčíku v hliníku vyskytují fáze intermetalické typu AlCuFeMn a AlCuMn. Fáze typu AlFeMn má ostrohranný tvar, zatímco fáze, ve kterých je obsažen větší podíl Cu a Mg, mají více globulární morfologii. Mikrostruktura matrice po vytvrzení nebyla detailně vyhodnocena
- v povrchové vrstvě plechu tvořené hliníkem o čistotě 99,5%, která byla zhotovena technologií naplátování zatepla, se v některých místech vyskytoval větší podíl železa a křemíku. Analýza prokázala přítomnost intermetalika AlFeSi. Profilová analýza ukázala, že při naplátování došlo také k difúznímu promíchání hliníkové vrstvy s maticí. Tloušťka této vrstvy byla po obou stranách plechu rozdílná a pohybovala se v rozmezí 30 až 40 μm
- pro účely výztuhy pláště letadla byly použity úhelníky z hliníkové slitiny – duralu jakosti dle ČSN 424203.61 (AlCu4Mg1). Ve struktuře vzorků odebraných z úhelníků byly v matici zjištěny fáze typu AlCuFeMn a AlFeMnSi, které měly větší rozměr než u plechů
- při cyklických zkouškách v klimatické komoře v celkové době expozice 1000h spojené s působením atmosféry o teplotě 35°C a vlhkosti 98% po dobu cca 8h a následném osychání při teplotě 25°C a vlhkosti 60% po dobu cca 16h se vzorky chovaly stabilně, tj. na jejich povrchu nebyly pozorovány korozní produkty. Pouze u vzorků úhelníků došlo k napadení korozí, kterou je možno popsat jako přechod mezi rovnoměrnou a selektivní korozí
- v korozní komoře v prostředí 5% roztoku NaCl se u plechů jednalo o bodovou korozi a s postupem času se koroze rozšířila na celý povrch a zvětšovala se i hloubka napadení. U úhelníků se jednalo o korozi důlkovou a došlo k rychlejšímu rozvoji po celém povrchu než u plechů. S časem se zvětšoval průměr důlků. Po době 240h došlo lokálně ke degradaci korozí přes vrstvu hliníku až do základního materiálu (duralu)
- u materiálu úhelníků se v solné mlze začala po době expozice 480h objevovat kromě důlkové koroze i mezikrystalová koroze. Za hlavní příčinu jejího výskytu lze považovat vznik korozních mikročlánků mezi fází Al₂CuMg a maticí, která má v daném prostředí katodický charakter
- materiál plechů s vrstvou hliníku se z hlediska hodnocení působení korozního prostředí v solné mlze jevil jako podstatně odolnější
- naměřené výsledky průběhů korozní rychlosti u materiálu plechu i materiálu úhelníku odpovídají údajům uváděným v literatuře pro hliník a slitinu AlCu4Mg1.

11. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KŘÍŽOVÁ, R., PATOČKA, J., Lehké kovy a jejich slitiny, Praha SNTL, 1999
- [2] BĚLJAJEV, A., I., Hutnictví lehkých kovů, překlad, Praha SNTL, 1954
- [3] MICHNA, Š., LUKÁČ, I., OČENÁŠEK, V., KOŘENÝ, R., DRÁPALA, J., SCHNEIDER, H., MIŠKUFOVÁ, A., a kol., Encyklopedie hliníku, Prešov 2005, ISBN 80-89041-88-4
- [4] ASKELAND, D., R., The Sorence and Enginneering of Materiále, Third S.I. Edition 1996, ISBN 0 – 7487 – 4083 – x
- [5] WILLIAMS, J.; STARKE, E. Progress in structural materials for aerospace systems. [PDF dokument]. Columbus (Ohio): Materials Science & Engineering Department, The Ohio State University; Charlottesville (Virginia): Materials Science & Engineering Department, The University of Virginia, August 2003.
Dostupný z: <http://www.sciencedirect.com/>
- [6] MERTL, V., Konstrukce a projektování letadel, VUT FSI, ISBN 80-214-1789-7
- [7] ČALKOVSKÝ, A. , PÁVEK, J., DANĚK, V., Konstrukce a pevnost letadel, 1.vydání, 1984, tisk VA AZ, Pořadové číslo tisku U-1165/I
- [8] PTÁČEK, L. A KOLEKTIV, Nauka o materiálu II, ISBN 80 – 7204 – 130 – 4
- [9] ČSN 42 4203, Slitina hliníku tvářená pro všeobecné účely
- [10] Periodická soustava prvků, dostupné na: <http://www.tabulka.cz/prvky/ukaz.asp?id=13>
- [11] Struktury dostupné na: <http://vega.fjfi.cvut.cz/docssfbertg/difrakce2.html>
- [12] Hliník a jeho slitiny, dostupné na: http://www.benjamin.ic.cz/hlinik_slitiny.pdf
- [13] Soubor pdf.: vlastnosti AL a jeho slitin
- [14] PTÁČEK, L. A KOLEKTIV, Nauka o materiálu I, str. 299, ISBN 80 – 7204 – 193 – 2
- [15] ČERNÝ ,M. A KOLEKTIV, Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů, 1. vydání, Praha SNTL, 1984, 264 s, DT 620.193:669.018.
- [16] BARTONÍČEK, R., Navrhování protikorozi ochrany, 1. vydání, Praha: SNTL, 1980
- [17] BARTONÍČEK, R. a kol., Koroze a protikorozi ochrana kovů, 1. vydání, Praha: Academia, 1966, 720 s
- [18] Koroze Al a jeho slitin, dostupné na:
http://147.229.68.79/uete/predmety/SKLM/koroze.pdf?PHPSESSID=c46009ca213ccb7bb1a5_e68978ec5344

- [19] HRUBÝ, V., TULKA, J., Koroze a ochrana materiálů, Brno: Vojenská akademie Brno, 1997, 140 s.
- [20] KOROZE A OCHRANA MATERIÁLŮ, Učební text pro presenční studium, [CD-ROM], *Fakulta výrobních technologií a managementu Univerzity J.E. Purkyně v Ústí nad Labem*, 95 s.
- [21] TULKA, J., RŮŽIČKA, M., Koroze a stárnutí materiálu, Vojenská akademie Antonína Zápotockého, Brno, 1986, 85 s.
- [22] VALIGURA, D., Chemické tabulky, STU Bratislava, 1993
- [23] Nekovové anorganické povlaky pro součásti vojenské techniky, Český obranný standard, Vojenský technický ústav ochrany Brno, 2005, 86 stran
- [24] TULKA, J., Korozní odolnost hliníkových slitin(dílčí zpráva z řešení), Brno, 2009
- [25] ČSN EN ISO 7384, Korozní zkoušky v umělé atmosféře, Všeobecné požadavky
- [26] ROBERGE, R. PIEREE, Handbook of corrosion engineering, USA: McGraw-Hill, 1999, 1129 s, ISBN 0-07-076516-2.
- [27] UK MKI, Korozní inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, [online]. Dostupné na:
WWW:http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/index.htm
- [28] THOMPSON, D.H.: General Tests and Principles. Handbook on Corrosion Testing and Evaluation, John Wiley and Son Inc., New York, 1971, 115 s.
- [29] ČSN ISO 8407 (03 8102): Koroze kovů a slitin, Odstraňování korozních zplodin ze vzorku podrobených korozním zkouškám, Praha: Český normalizační institut, 1994, 12s.
- [30] ČSN 03 8137: Ochrana proti korozi, KOVY, SLITINY A KOVOVÉ POVLAKY: Metalografické vyhodnocování korozního napadení, Praha: Český normalizační institut, 1990, 20 s.
- [31] ČSN 03 8131: Korozní zkouška v kondenzační komoře. Praha, Český normalizační institut, 1973. 7 s.
- [32] ANGELANTONY INDUSTRIE. Dry Corrosion Test Kabinet, Installation, use and maintenance handbook. Massa Martana, Italy. 70 s.
- [33] ICE 60068-3-5: Environmental testing - Part 3-5: Supporting documentation and guidance - Confirmation of the performance of temperature chambers, 2001. 24 s.
- [34] ICE 60068-3-6: Versión Oficial en Español - Ensayos ambientales. Parte 3-6: Documentación de acompañamiento y guía. Confirmación de las prestaciones de las cámaras de ensayo de temperatura y humedad, 2001-08-27. 11 s.

- [35] ČSN 03 8101: Základní požadavky na zkoušení jakosti systémů ochrany kovů proti korozi. Praha, Český normalizační institut, 1983. 52 s.
- [36] ČSN EN ISO 9227 (03 8132): Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou. Praha, Český normalizační institut, 2007. 24 s.
- [37] ČSN 03 8452: Inhibitory koroze kovů a slitin v neutrálních vodních prostředích – Laboratorní metody stanovení ochranné účinnosti. Praha, Český normalizační institut, 1989. 15 s.
- [38] POŘICKÝ, V., Hodnocení koroze u vybraných typu hořčíkových slitin, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojní, 2009. 72s. Vedoucí diplomové práce doc. Bohumil Pacal

12. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

hm. %	hmotnostní procento
ČSN	česká technická norma
ČSN EN	evropská technická norma
R_m	mez pevnosti [MPa]
A	tažnost [%]
HB	tvrdost podle Brinella
HV	tvrdost podle Vickerse
Al_2O_3	oxid hlinitý
β	precipitát fáze Al_3Mg_2
α	přesycený tuhý roztok feritu
R_e	mez kluzu [MPa]
v_p	nadkritická rychlost ochlazování [$^{\circ}C/s$]
GPI	Guinier- Prestonova pásma I
GPII	Guinier- Prestonova pásma II
Θ'	částečně koherentní fáze
Θ	nekoherentní fáze
GPB	Guinier- Presto- Bagariackij pásma
m	korozní změna [mm/rok]
k_t	konstanta závislá na teplotě
t	čas [s]
Me^0	čistý kov
M^{z+}	polarizovaný kov
z	počet uvolněných elektronů
e^-	elektron
pH	kyselost
E_{kor}	korozní potenciál
v_k	korozní rychlost
NaCl	chlorid sodný
FUSS	hliníkový substrát (7,5ml HF, 8 ml HNO_3 , 25 ml HCl a 1000 ml H_2O)
OP – S	koloidní roztok SiO_2
HCl	chlorovodík

13. SEZNAM PŘÍLOH

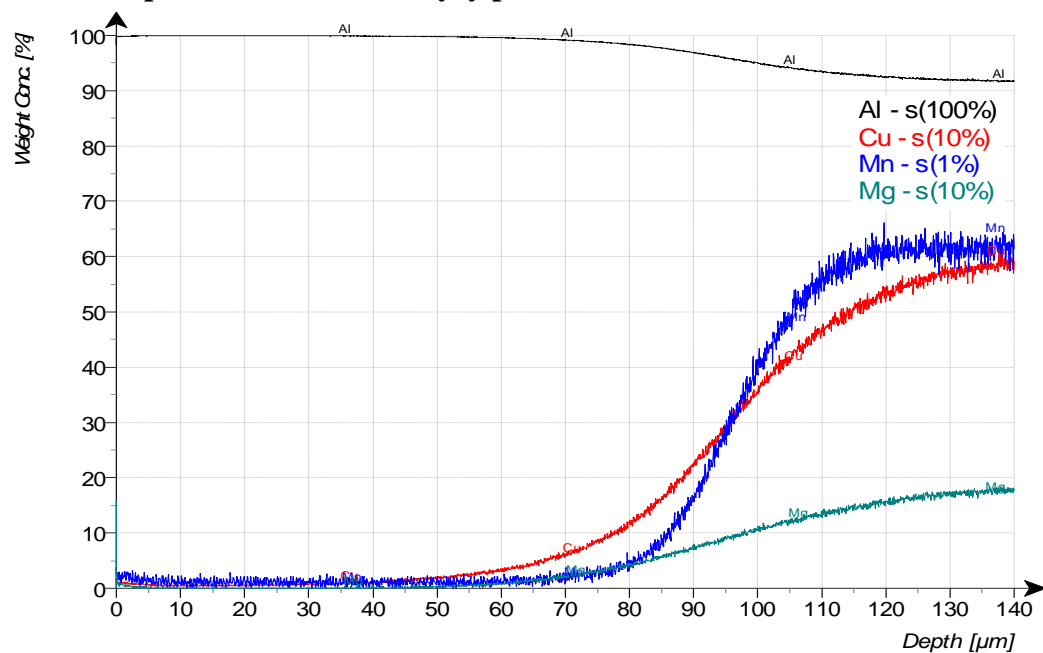
Příloha 1 – profil hloubkové analýzy plechu s vrstvou Al.

Příloha 2 – tabulky: hmotnostní úbytek a korozní rychlost [mm/rok] na čase [h].

Příloha 3 – tabulka: procentuální napadení povrchu vzorků..

Příloha 4 – tabulka: průměrná hodnota hloubky napadení vzorků.

Příloha 1 – profil hloubkové analýzy plechu s vrstvou Al



Graf P1.1 Profilová analýza plechu

Příloha 2 – tabulky: hmotnostní úbytek a korozní rychlost [mm/rok] na čase [h]*Tab. P2.1 Hmotnostní úbytky jednotlivých sad a hmotnosti vzorků před a po expozici v korozní komoře*

Doba zk. [h]	Ozn. vz.	Hmotnost [g]			Hmotnostní úbytek [g/m ²]	Prům.
		Před zk.	Po zk.	Úbytek		
48	P1	30,3152	30,3067	0,0085	0,283	0,289
	P2	30,2398	30,2328	0,007	0,233	
	P3	30,1298	30,1191	0,0107	0,357	
	P4	30,4598	30,4514	0,0084	0,280	
	P5	30,477	30,4683	0,0087	0,290	
	U1	11,9718	11,9539	0,0179	2,131	2,352
	U2	11,8076	11,7816	0,026	3,095	
	U3	12,2382	12,2197	0,0185	2,202	
	U4	13,6048	13,5894	0,0154	1,833	
	U5	11,5274	11,5064	0,021	2,500	
96	P1	30,4153	30,3971	0,0182	0,607	0,793
	P2	29,9394	29,9121	0,0273	0,910	
	P3	30,4133	30,3872	0,0261	0,870	
	P4	30,4284	30,4048	0,0236	0,787	
	P5	29,7721	29,7483	0,0238	0,793	
	U1	12,0886	12,0686	0,02	2,381	3,552
	U2	11,8397	11,8035	0,0362	4,310	
	U3	12,2232	12,1963	0,0269	3,202	
	U4	11,882	11,8542	0,0278	3,310	
	U5	12,5115	12,4732	0,0383	4,560	
240	P1	30,3581	30,3244	0,0337	1,123	1,015
	P2	30,4431	30,4095	0,0336	1,120	
	P3	30,5165	30,4877	0,0288	0,960	
	P4	30,4432	30,4146	0,0286	0,953	
	P5	30,3776	30,3501	0,0275	0,917	
	U1	12,1497	12,0983	0,0514	6,119	6,736
	U2	11,8065	11,7409	0,0656	7,810	
	U3	12,7214	12,6666	0,0548	6,524	
	U4	12,2638	12,2145	0,0493	5,869	
	U5	12,46	12,3982	0,0618	7,357	

Doba zk. [h]	Ozn. vz.	Hmotnost [g]			Hmotnostní úbytek [g/m ²]	Prům.
		Před zk.	Po zk.	Úbytek		
480	P1	30,0051	29,9656	0,0395	1,317	1,386
	P2	30,0603	30,0134	0,0469	1,563	
	P3	30,1576	30,1178	0,0398	1,327	
	P4	30,2655	30,2239	0,0416	1,387	
	P5	30,3411	30,301	0,0401	1,337	
	U1	12,7041	12,5903	0,1138	13,548	12,652
	U2	13,5817	13,4612	0,1205	14,345	
	U3	11,4405	11,3375	0,103	12,262	
	U4	12,4122	12,3135	0,0987	11,750	
	U5	12,217	12,1216	0,0954	11,357	

Tab. P2.2 Korozní rychlosti [mm/rok] jednotlivých sad vzorků v korozní komoře

Doba zk. [h]	Ozn. vz.	Korozní rychlost [mm/rok]	Prům.	Doba zk. [h]	Ozn. vz.	Korozní rychlost [mm/rok]	Prům.
48	P1	0,019	0,020	96	P1	0,021	0,027
	P2	0,016			P2	0,031	
	P3	0,024			P3	0,029	
	P4	0,019			P4	0,027	
	P5	0,020			P5	0,027	
	U1	0,139	0,153		U1	0,078	0,116
	U2	0,202			U2	0,140	
	U3	0,144			U3	0,104	
	U4	0,119			U4	0,108	
	U5	0,163			U5	0,149	
240	P1	0,015	0,014	480	P1	0,009	0,009
	P2	0,015			P2	0,011	
	P3	0,013			P3	0,009	
	P4	0,013			P4	0,009	
	P5	0,012			P5	0,009	
	U1	0,080	0,088		U1	0,088	0,082
	U2	0,102			U2	0,094	
	U3	0,085			U3	0,080	
	U4	0,077			U4	0,077	
	U5	0,096			U5	0,074	

Příloha 3 – tabulka: procentuální napadení povrchu vzorků*Tab. P3.1 Procentuální napadení povrchu vzorků po jednotlivých dobách expozic v korozní komoře*

Vzorek	Doba zkoušky [h]			
	48	96	240	480
Plech	3,1722	13,3056	25,7425	26,4202
Úhelník	7,3085	28,8686	31,2168	81,4051

Příloha 4 – tabulka: průměrná hodnota hloubky napadení vzorků*Tab. P4.1 Průměrná hodnota hloubky napadení vzorků*

Vzorek	Doba expozice [h]			
	48	96	240	480
	průměrná hloubka napadení [μm]			
Plech	2,01	2,11	4,3	8,295
Úhelník - plocha	4,54	4,125	7,4	12,605
Úhelník - hrana	4,485	5,84	6,34	11,275
	směrodatná odchylka s_x			
Plech	1,18	2,3	1,905	9,07
Úhelník - plocha	2,25	1,665	3,455	12,93
Úhelník - hrana	2,52	1,24	4,13	10,125